



Élaboration et étude des propriétés électriques d'un matériau composite nanotubes de carbone alignés - époxy

Florent Roussel

► To cite this version:

Florent Roussel. Élaboration et étude des propriétés électriques d'un matériau composite nanotubes de carbone alignés - époxy. Matériaux. École Polytechnique X, 2012. Français. NNT : . pastel-00794345

HAL Id: pastel-00794345

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00794345>

Submitted on 25 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE DOCTORALE DE POLYTECHNIQUE

T H È S E

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences

de l'École Polytechnique

Spécialité : PHYSIQUE

Présentée et soutenue par

Florent ROUSSEL

Élaboration et étude des propriétés électriques
d'un matériau composite
nanotubes de carbone alignés - époxy

soutenue le 30 mars 2012

Jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Olivier CHAUVET	-	Institut des Matériaux Jean Rouxel
	Emmanuel FLAHAUT	-	Université Paul Sabatier CIRIMAT-LCMIE
<i>Directeur :</i>	Jean-Eric WEGROWE	-	École Polytechnique, Laboratoire des solides irradiés
<i>Encadrant :</i>	Martine MAYNE-L'HERMITE	-	CEA-Saclay DSM/IRAMIS/SPAM - Laboratoire Francis Perrin
<i>Examineurs :</i>	Mathieu PINAULT	-	CEA-Saclay DSM/IRAMIS/SPAM - Laboratoire Francis Perrin
	Jacques COUSTY	-	CEA-Saclay DSM/IRAMIS/SPCSI/LISO
	Jean-Baptiste MOUSSY	-	CEA-Saclay DSM/IRAMIS/SPCSI
	Marie-Claude CLOCHARD	-	École Polytechnique, Laboratoire des solides irradiés

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre les Laboratoires Francis Perrin du CEA de Saclay et du Laboratoire des Solides Irradiés de L'École Polytechnique. Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Eric Wegrowe, qui a été mon Directeur de Thèse, et Martine Mayne-L'Hermirte, qui a été non seulement mon Encadrante, mais qui, aussi a joué le rôle de co-Directrice de Thèse. J'ai beaucoup profité de leurs conseils et de leur soutien, et ils ont toujours su faire preuve d'une grande disponibilité tout au long de ma Thèse. Je leur en suis particulièrement reconnaissant.

Je remercie les membres du Jury, pour avoir accepté de juger ce travail et de m'avoir fait profiter de leur expérience. Notamment, je remercie Emmanuel Flauhaut et Olivier Chauvet pour leur travail de rapporteur. J'adresse particulièrement à Olivier Chauvet mes remerciements pour sa présidence du jury et pour l'aide qu'il m'a apporté durant mes dernières mesures expérimentales. Celles-ci m'ont permises de finaliser mon travail, mais aussi de clarifier et d'approfondir l'interprétation de mes résultats. Je remercie Mathieu Pinault, qui a toujours été disponible pour m'aider et m'encadrer durant ma Thèse. Je remercie Jacques Cousty et Jean-Baptiste Moussy pour leur aide et leur expertise, qui m'ont permis d'obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit. Enfin, je remercie Marie-Claude Clochard, qui a aimablement accepté de compléter le jury, et qui m'a apporté ses conseils pendant la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie tous les membres des équipes des deux Laboratoires auxquelles j'ai appartenu. Je remercie Cecyle Reynaud, Directrice du Service Atomes, Photons et Molécules (SPAM), Dimitra Markovisky, Directrice du Laboratoire Francis Perrin, et Martine Souier, Directrice du Laboratoire des Solides Irradiés, pour m'avoir accueilli dans leurs locaux et leur unité. J'ai pu accéder aux ressources matérielles et humaines, formelles et informelles, qui m'ont permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Je remercie Dominique Porterat et Aurélie Habert du SPAM, et Travis Wade du LSI pour leur expertise technique et l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de l'aspect technique de mon travail dans les deux Laboratoires.

Je remercie les membres de la « NT Team » pour leur aide diverse et pour la très bonne ambiance qu'ils ont su mettre : Pascal Boulanger, Alexandre Brouze, Celia Castro, Aurélien Gohier, Périne Landois, Marion Mille, Stéphanie Patel.

Je remercie les autres membres des deux équipes : Henri Perez, qui m'a aidé pour l'utilisation de ses machines, Natalie Herlin, Brigitte Fabre, Yann Lecomte, Olivier Sublemontier, ainsi que tous les Post-Docs, Doctorants et Stagiaires (Pardis, Romain, Vincent, Xavier et tous les autres).

Je remercie les membres du secrétariat du Laboratoire Francis Perrin, Véronique Gerecgy et Jacqueline Bandura, et du Laboratoire des Solides Irradiés, qui m'ont toujours accueilli et épaulé pour mes tâches administratives.

Je remercie Pascale Lanvois et Mickael Huard du Laboratoire de Physique du Solide (LPS) d'Orsay, avec lesquels j'ai collaboré pour les mesures en Diffractions par Rayons X (DRX).

Je remercie Pierre-François Orfila du Service de Physique de l'État Condensé (SPEC) du CEA de Saclay, qui m'a formé à l'utilisation de la salle blanche et à la machine de traitement

ionique réactif (RIE).

Je remercie Patrick Bonnaillie du Service de Recherches en Métallurgie Physique (SRMP) pour son aide au début de ma thèse pour les observations aux Microscope Électronique à Balayage (MEB).

Je remercie Marie-Thérèse Paternostre pour m'avoir permis d'avoir accès au Microscope Électronique à Transmission de son équipe.

Table des matières

Liste des Abréviations	v
Introduction générale	1
1 État de l'art	3
1.1 Nanotubes de carbone	3
1.1.1 Formes allotropiques du carbone	3
1.1.2 Structure des nanotubes de carbone	3
1.1.3 Propriétés des nanotubes de carbone	5
1.2 Synthèse des nanotubes de carbone	7
1.2.1 CVD à partir de catalyseur métallique pré-déposés	7
1.2.2 CVD à partir de précurseurs métalliques	7
1.3 Composites à base de NTC verticalement alignés	8
1.3.1 Élaboration et caractérisation physico-chimique des composites	8
1.3.2 Propriétés des composites	9
2 Techniques expérimentales	11
2.1 La CCVD d'aérosol pour la croissance de nanotubes alignés	11
2.1.1 Principe et mécanismes de croissance	11
2.1.2 Dispositif expérimental	13
2.1.3 Mode opératoire	14
2.2 Méthode de préparation des matériaux composites	14
2.2.1 Traitement thermique des NTCs	15
2.2.2 Imprégnation du polymère dans les tapis de NTCs alignés	15
2.2.3 Amincissement/polissage	15
2.3 Techniques d'analyse physico-chimique	16
2.3.1 Caractérisation des nanotubes alignés	16
2.3.2 Caractérisation des composites	20
2.4 Préparation de surface pour mesures électriques	21
2.4.1 Contact direct par laque d'argent	21
2.4.2 Contact par dépôt d'électrode d'or	21
2.4.3 Traitement de surface	24
2.5 Techniques de mesure de transport électrique	25
2.5.1 Mesures à température ambiante	25
2.5.2 Mesures à basse température	28
3 Élaboration et caractérisations physico-chimiques des matériaux composites	29
3.1 Synthèse, traitement thermique et caractérisation des NTCs alignés	30
3.1.1 Paramètres de synthèse et de traitement thermique	30
3.1.2 Caractérisation des nanotubes verticalement alignés (VACNTs)	30
3.2 Élaboration et caractérisation du matériau composite	38
3.2.1 Homogénéité de répartition du polymère dans le composite	39
3.2.2 Alignement dans le composite	40
3.2.3 État de surface du composite	42

3.2.4	Densité surfacique en nanotubes	47
3.3	Discussion des résultats	50
3.4	Conclusion	55
4	Mesure de conduction électrique à température ambiante	57
4.1	Mesures locales (CS-AFM)	57
4.1.1	Cartographie CS-AFM	59
4.1.2	Discussion	62
4.1.3	Conclusion	66
4.2	Mesures macroscopiques	67
4.2.1	Contact des nanotubes par dépôt d'électrodes en or	68
4.2.2	Contact des nanotubes par laque d'argent	71
4.2.3	Montage 4 points	73
4.2.4	Discussion	76
4.2.5	Conclusion	78
4.3	Conclusion générale	79
5	Mesure de conductance électrique à basse température	81
5.1	Conductance électrique mésoscopique sur NTCs individuels	82
5.2	Dispositif et réglages	85
5.3	Résultats expérimentaux	86
5.3.1	Conductance en fonction de (V, T)	86
5.3.2	Conductance en fonction de (H, T)	86
5.4	Discussion	89
5.4.1	Intégration des lois modélisant la variation en (T, V)	90
5.4.2	Intégration des lois modélisant la variation du champ magnétique	90
5.5	Mesures de conductance électrique transverse aux NTCs	92
5.6	Comparaison entre la distribution uniforme et dirac	95
5.7	Relations entre les paramètres	96
5.8	Conclusion	97
	Conclusion générale et perspectives	99
A	Échantillons de matériau composite	103
B	Courbes I-V mesurées par CS-AFM	105
C	Données expérimentales à basse température	107
D	Asymptotes des lois de conductance à champ magnétique variable	113
D.1	Asymptotes de la loi mésoscopique	113
D.2	Asymptotes de la loi macroscopique (distribution uniforme)	113
E	Tableaux d'ajustements	115
	Bibliographie	117
	Publications et présentations	127

Liste des Abréviations

AFM	Microscope à force atomique
CCVD	CVD catalytique
CS-AFM	Current-Sensing AFM
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DRX	Diffraction au rayons X
HWHM	Demi-largeur à mi-hauteur (Half Width at Half Maximum)
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
MWNT	Nanotube (de carbone) multi-feuillet
NTC	Nanotube de carbone
RIE	Gravure Ionique Réactive
SWNT	Nanotube (de carbone) mono-feuillet
VACNT	Nanotubes de carbone verticalement alignés

Introduction générale

Les nanotubes de carbone (NTCs) suscitent un fort intérêt depuis leur mise en évidence il y a une vingtaine d'années. Ceci est dû à leur morphologie tubulaire avec un diamètre nanoscopique et un caractère fortement anisotrope. Cette structure particulière d'atomes de carbone leur confèrent des propriétés exceptionnelles, notamment dans le domaine mécanique, thermique et électrique, qui font des NTCs un candidat de choix tant pour des études théoriques dans ces domaines, que pour des applications industrielles exploitant ces propriétés. Afin d'exploiter ces nano-objets à une échelle macroscopique, les NTCs sont utilisés comme renfort dans des matériaux composites, afin de conférer à la matrice leurs propriétés particulières. Un premier moyen d'incorporer des NTCs dans une matrice est de les disperser aléatoirement dans le matériau. Ils permettent alors notamment d'augmenter les propriétés électriques par rapport à la matrice seule, de par leur seuil de percolation faible. Cette solution fait cependant perdre au matériau le caractère anisotrope des NTCs, et le matériau composite résultant montre des propriétés très inférieures à celles des nanotubes le constituant ; de plus, elle nécessite un contrôle de la dispersion, qui lorsqu'elle est non homogène, peut limiter les propriétés du matériau composite.

Un autre moyen consiste en l'utilisation de NTCs alignés, notamment de nanotubes verticalement alignés (VACNTs) directement pendant leur synthèse. Le premier avantage de ceci est que la dispersion n'est pas nécessaire. Le second avantage est l'obtention de « briques » élémentaires directement utilisables puisque les VACNTs peuvent former des « tapis » de plusieurs millimètres d'épaisseurs sur une surface pouvant aller jusqu'à plusieurs centimètres de côté. Le troisième avantage est la conservation du caractère anisotrope, afin de conserver les propriétés des NTCs : en effet de nombreuses propriétés des NTCs sont plus importantes suivant leur axe et en l'absence de contacts intermédiaires (comme dans le cas de la percolation) ; de plus, l'obtention d'un matériau avec un caractère anisotrope peut être aussi en lui-même recherché. Enfin, on verra dans cette étude que l'utilisation de VACNTs permet de conserver des propriétés mésoscopiques à une échelle macroscopique, offrant notamment des opportunités d'étude et de compréhension des propriétés typiquement propres aux nano-objets.

La littérature reporte quelques études en ce sens, notamment en terme d'élaboration de matériaux composites à partir de NTCs alignés et d'évaluation de propriétés. Cependant, les matériaux composites préparés sont souvent limités en épaisseur (quelques centaines de microns) et les caractéristiques physico-chimiques ne sont pas précisément reportées, ce qui rend difficile la comparaison des résultats. De plus, les propriétés électriques, thermiques et mécaniques ont été évaluées, mais ceci a fait seulement l'objet d'études ponctuelles et il est notamment difficile de tirer des conclusions générales, car les caractéristiques physico-chimiques du matériau ne sont que peu décrites.

Le sujet développé dans cette thèse se situe dans ce contexte. L'objectif est d'étudier les propriétés électriques de matériaux composites à base de NTCs verticalement alignés, imprégnés dans une matrice de résine époxy. L'approche expérimentale a consisté dans un premier temps élaborer ces matériaux composites, et les caractériser de façon détaillée ; ceci notamment afin de connaître les paramètres géométriques du matériau jouant un rôle dans les propriétés électriques et l'état de la surface où se réalise le contact électrique. Dans un second temps, les propriétés électriques à température ambiante ont été mesurées et étudiées, à la fois

localement à une échelle nanoscopique et plus globalement à une échelle macroscopique. Enfin dans un troisième temps, les propriétés électriques à basse températures mesurée et étudiée ; elles mettent en évidence la préservation de propriétés mésoscopiques propres à des nano-objets.

Ce manuscrit comporte cinq parties :

- Le premier chapitre est une introduction bibliographique qui présente les NTCs et leurs propriétés, les différentes voies de synthèses CVD utilisées, et les propriétés des matériaux composites à base de NTCs verticalement alignés.
- Le second chapitre présente et décrit les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail : fabrication et caractérisation des NTCs et du matériau composite, et appareils et méthodes de mesure électrique des échantillons du matériau.
- Le troisième chapitre porte sur la caractérisation physico-chimique des NTCs et du matériau composite. Une attention particulière est portée à l'alignement des NTCs, et à la surface du matériau où les NTCs émergent du polymère.
- Le quatrième chapitre présente les résultats des mesures de conduction électrique à température ambiante. Deux angles d'approche sont utilisés : des mesures locales sur la surface du matériau composite sous la forme d'une cartographie à l'échelle nanoscopique des propriétés de résistance électrique. Ces mêmes mesures sont décrites qualitativement et quantitativement, analysées et mises en parallèle avec les mesures topographiques précédentes ; des mesures macroscopiques sont données afin de déterminer les propriétés de résistance et de résistivité du matériau, en faisant varier différents paramètres, notamment le matériau de contact, la direction de conduction, la méthode de contact ou l'épaisseur de l'échantillon.
- Le cinquième chapitre est consacré aux mesures à basse température, et à la persistance d'un comportement mésoscopique de la conductance à basse température dans les mesures macroscopiques du matériau composite et tel que l'on voit dans des nano-objets individuels, et à la démonstration de l'origine de celle-ci. Les valeurs des paramètres caractéristiques des lois mésoscopiques préservées sont données, ainsi que leur relations.

Sommaire

1.1 Nanotubes de carbone	3
1.1.1 Formes allotropiques du carbone	3
1.1.2 Structure des nanotubes de carbone	3
1.1.3 Propriétés des nanotubes de carbone	5
1.2 Synthèse des nanotubes de carbone	7
1.2.1 CVD à partir de catalyseur métallique pré-déposés	7
1.2.2 CVD à partir de précurseurs métalliques	7
1.3 Composites à base de NTC verticalement alignés	8
1.3.1 Élaboration et caractérisation physico-chimique des composites	8
1.3.2 Propriétés des composites	9

1.1 Nanotubes de carbone

1.1.1 Formes allotropiques du carbone

Le carbone est un élément qui se distingue de par son importance dans les processus organiques. On le trouve à l'état pur sous forme solide sous différentes formes cristallines appelées formes allotropiques : le diamant et le graphite en sont les exemples les plus connus. En 1985, Kroto et al. [Kroto 1985] produisent une nouvelle forme nommée fullerène – l'exemple le plus connu est le C_{60} , forme de ballon de football. En 1991, Iijima et al. [Iijima 1991] mettent en évidence les nanotubes de carbone – structure observée antérieurement mais sans interprétation [Oberlin 1976].

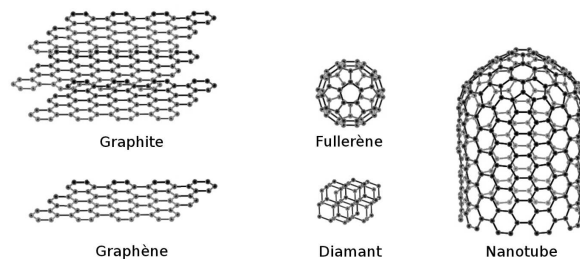


FIGURE 1.1 – Formes allotropiques du carbone

1.1.2 Structure des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des structures cristallines de carbones de forme tubulaire, fermées ou non par deux demi-fullerènes. Ils peuvent avoir une ou plusieurs parois

(nommées aussi feuillets) emboîtées les unes dans les autres, avec une dénomination usuellement répartie dans la littérature en : mono-feuillet (ou Single-Wall Nanotubes – SWNT) [IJJIMA 1993, Bethune 1993], double-feuillet (ou Dual-Wall Nanotubes – DWNT) et multi-feuillet (Multi-Wall Nanotubes – MWNT) [Iijima 1991].

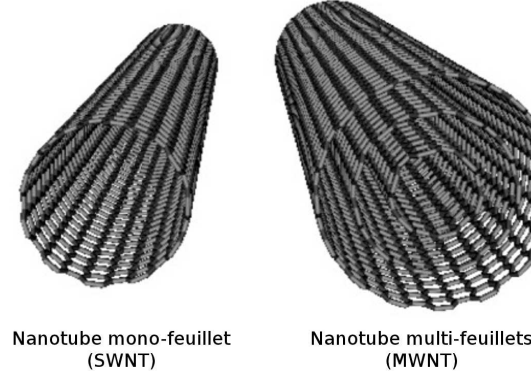


FIGURE 1.2 – Nanotubes de carbone mono et multi-feuillets (SWNT et MWNT).

Ces feuillets sont assimilables à des feuilles de graphène (dénomination d'un feuillet individuel dans le graphite) enroulées sur elles-mêmes. L'enroulement du nanotube est défini par un vecteur, dit vecteur chiral, liant un point d'origine (0,0) au point qui se superpose lorsque l'on enroule le feuillet sur lui-même (n,m).

$$\vec{C}_h = n.\vec{a}_1 + m.\vec{a}_2$$

avec $a = \|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\| \approx 2,49 \text{ \AA}$

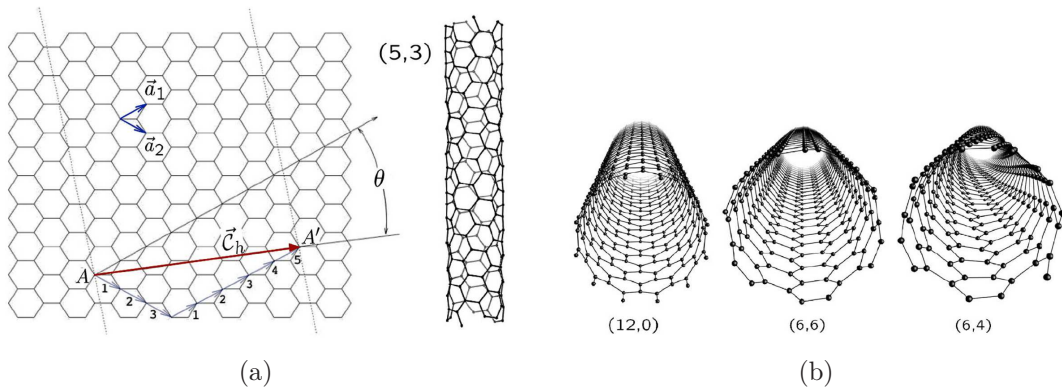


FIGURE 1.3 – Chiralité dans les NTCs ((a) vecteur chiral sur la structure hexagonale d'un NTC, perpendiculaire à l'axe du nanotube qu'il définit ; (b) 3 types de chiralité dans les NTCs : zig-zag, armchair et chiral) – adapté de Charlier et al. [Charlier 2007].

Tous les nanotubes sont dit « chiraux », sauf les cas particuliers (n,0) et (n,n), respectivement dit « zig-zag » et « arm-chair ». Dans un nanotube multi-paroi, lorsque les différents feuillets ont la même chiralité on parle alors de commensurabilité.

En fonction de leur enroulement, les nanotubes peuvent avoir un diamètre plus ou moins grand.

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

Les dimensions du diamètre sont bornées par la stabilité de la structure tubulaire, et l'effondrement du nanotube ; les MWNT sont plus stables grâce à leur nombre de parois et peuvent donc avoir une plus grande gamme de diamètre que les SWNT.

Les nanotubes se caractérisent par une très grande anisotropie : ils ont un diamètre nanométrique alors que leur longueur peut être macroscopique, atteignant le micron ou quelques millimètres suivant les méthodes de fabrication ; théoriquement un nanotube peut être infiniment long.

La structure en nid d'abeille des nanotubes peut comporter des défauts : vacances, paire heptagone/pentagone (créant des changements de diamètre, de courbures et/ou de chiralité), dopage, interstitiel, ouverture et adatome. Les propriétés des nanotubes étant liées à leur structure atomique, la présence de ces défauts peut modifier significativement le comportement mécanique, thermique ou électrique des nanotubes « réels » par rapport à des nanotubes théoriques « parfaits ».

Enfin, on distingue un certain nombre de nanotubes imparfaits : en « tasses empilées », en bambou [Lee 2000] (compartimenté par des cloisons intérieures), en « arrêtes de poisson ». Pour les différencier des nanotubes ces formes sont parfois plutôt placées dans la catégorie des « nanofibres » (Carbon nanofibers – CNF).

1.1.3 Propriétés des nanotubes de carbone

1.1.3.1 Propriétés physico-chimiques

Les nanotubes de carbones sont hydrophobes [Ci 2007], et plus généralement ne sont mouillables que par des milieux avec de faibles tensions de surface. Ceci explique pourquoi la dispersion de nanotubes est souvent accompagnée d'une fonctionnalisation de surface [Rakov 2001, Spitalsky 2010]. Les nanotubes ouverts sont susceptibles d'être remplis par capillarité par de petites molécules (fullerène, métaux, sulfures, chlorures métalliques, ...).

Les nanotubes possèdent une grande surface spécifique, notamment utile comme support de catalyseur pour l'adsorption et la conversion de gaz.

1.1.3.2 Propriétés électriques

Le carbone est un atome avec une configuration électronique $[\text{He}]^2 s^2 p^2$, donc possédant 4 électrons de valence pouvant former plusieurs types d'hybridation atomique : sp , sp^2 et sp^3 . Les nanotubes de carbones, comme le graphène, correspondent au second type d'hybridation. Cela leur confère des électrons π délocalisés parallèles aux feuillets, conférant leur propriétés de conduction.

Les SWNT sont en théorie (semi-)métalliques ou semi-conducteurs selon leur chiralité : si $\frac{m+2n}{3}$ est entier, alors le nanotube est métallique (en particulier tous les nanotubes arm-chair sont métalliques) ; sinon, il est semi-conducteur. Le gap varie entre 0 et quelques dixièmes d'eV, en fonction de la chiralité : on remarque aussi que le gap diminue avec le diamètre et tend vers 0 si le diamètre tend vers l'infini (c'est-à-dire si l'on tend vers le graphène).

Pour plus d'informations sur la structure électronique des nanotubes, le lecteur est invité à lire la revue de Charlier, Blase et Roche [Charlier 2007].

1.1.3.3 Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone sont dotés d'une très grande résistance théorique à la traction (hybridation sp^2) et à la flexion. Le module d'Young d'un nanotube parfait est de l'ordre de

quelques TPa [Overney 1993, Yao 1998, Jin 2003], et les mesures donnent des résultats autour du TPa ($E_{acier}=200$ GPa, pour référence). La limite élastique se situe entre 50 et 200 GPa pour les SWNT [Callister 2003] et entre 10 et 60 GPa pour les MWNT [Yu 2000] (entre 200 et 400 MPa pour l'acier). Des fléchissements réversibles jusqu'à 110° ont été rapportés pour les SWNT [Iijima 1996].

1.1.3.4 Propriétés thermiques

Les nanotubes possèdent une conductivité thermique importante, entre 1 000 et 6 000 W/m/K [Che 2000, Kim 2001] (pour référence la conductivité thermique du diamant est 2 000 W/m/K, celle de l'argent environ 500 W/m/K).

1.1.3.5 Applications des nanotubes de carbone

Les propriétés des nanotubes sont à l'origine de nombreuses perspectives d'applications [Rakov 2001, Sinnott 2001, Popov 2004, Paradise 2007, Bianco 2008, Lines 2008, Lu 2012]. On ne citera ici que les plus remarquables.

Les nanotubes peuvent être utilisés comme renforts dans des matériaux composites, améliorant les propriétés du matériau – augmentation de la résistance mécanique [Andrews 1999b, Kanagaraj 2007], de la conductivité électrique [Sandler 2003] ou thermique. L'utilisation de nanotubes alignés permet d'exploiter l'anisotropie du matériau et d'augmenter encore plus les propriétés du matériau composite résultant. En utilisant des VACNTs, continus sur tout le long du matériau et ouvert à leurs extrémités, il est possible de faire des membranes pour filtrer des fluides [Hinds 2004].

Les dimensions nanoscopiques des nanotubes en font des candidats pour de nombreuses applications en nano-électronique. Les interconnexions, notamment verticales (vias), profitent des faibles dimensions des nanotubes, de leur bonne conduction thermique et de leur tenue à la densité de courant [Li 2003, Quinn 2006]. Leur nature métallique ou semi-conductrice et leur effet de champ permettent leur utilisation comme transistor [Martel 1998, Tans 1998]. Leurs propriétés électro-mécaniques ont été utilisées pour faire des mémoires [Dujardin], des nanorelais [Kinaret 2003] ou des actionneurs [?, Foroughi 2011]. Leur important facteur de forme est exploité pour des applications à effet de champ, comme pour des écrans plats [Dijon 2003], ou de la nanolithographie [Teo 2003]).

Des pointes AFM sont commercialisées utilisant le faible diamètre des nanotubes pour améliorer la précision de la mesure, et leur résistance mécanique pour limiter la fragilité habituelle dans les pointes de cette gamme de dimensions [Dai 1996] ; les nanotubes peuvent être soit fixés, soit directement synthétisés sur l'extrémité de la pointe [Hafner 1999].

La variation des propriétés des nanotubes de carbone est exploitée sous formes de capteurs, notamment d'espèces chimiques adsorbées [Arab 2004, Chancolon 2008, Bekyarova 2010] ou comme bio-capteurs [Lu 2009]. D'autres applications dans le domaine biologiques existent [Lu 2009], comme l'utilisation de NTCs comme porteurs de molécules à libérer de manière ciblée [Kim 2007] ou en bio-imagerie.

Des nanotubes aléatoirement répartis [Chang 2008] ou alignés [Hughes 2002] sont étudiés pour une exploitation de systèmes de supercondensateurs.

1.2 Synthèse des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbones furent historiquement d'abord synthétisés par des méthodes « haute température » basées sur la sublimation du carbone (arc électrique, ablation laser, ...), mais ces méthodes ne permettent pas l'obtention de nanotubes verticalement alignés. Pour cela est utilisé une méthode à plus basse température (entre 500 et 1100 °C – contre supérieur à 3000 °C) nommée dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD – Catalytic Chemical Vapour Deposition).

Cette méthode consiste en la décomposition d'un apport carboné sur des particules cataly-

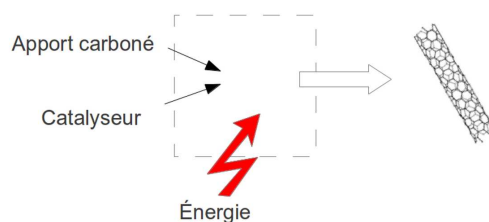


FIGURE 1.4 – Schéma de principe général de la synthèse de NTCs par CVD.

tiques, entraînant la croissance de nanotubes. Si les particules sont suffisamment densément réparties, les nanotubes créés vont progressivement subir un encombrement stérique au fur et à mesure de leur croissance, entraînant un alignement vertical, perpendiculaire à la surface du substrat. L'énergie de décomposition des précurseurs carboné est fournie par la température, ou par les électrons libres générés par le plasma dans le cas particulier de la décomposition catalytique en phase vapeur assistée par plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition – PECVD). On remarque en particulier dans le cas de la PECVD que le plasma crée des lignes de champ électrique qui favorisent la croissance verticale des nanotubes et leur alignement.

1.2.1 CVD à partir de catalyseur métallique pré-déposés

Le catalyseur est ici pré-déposé sur le substrat. Ceci permet notamment de contrôler la localisation de la croissance des nanotubes afin de former des assemblées de nanotubes aux dimensions micrométriques sur le plan du substrat.

Le pré-dépôt du catalyseur est souvent utilisé lors de l'utilisation de CVD avec un apport carboné sous voie gazeuse, pour permettre une meilleure maîtrise de la distribution et de la taille des particules.

La limite principale de cette méthode est l'empoisonnement du catalyseur par le carbone, qui conduit à la formation d'une couche de carbone amorphe tuant le mécanisme de croissance. Pour limiter cet effet, il est possible d'injecter de la vapeur d'eau ou des gaz réactifs (H_2 , NH_3). Des travaux sur les SWNT ont montré que lorsqu'un dosage optimum entre éthylène et eau est atteint, il se produit un phénomène de « super-croissance » (super-growth) ; Hata et al. [Hata 2004] obtiennent un tapis de VA-CNT de 2,5 mm en seulement dix minutes, sans que l'eau n'oxyde ou n'endommage les nanotubes.

1.2.2 CVD à partir de précurseurs métalliques

Le milieu réactif peut aussi être alimenté en catalyseur en continu durant la réaction, limitant de fait l'empoisonnement par le carbone de par la régénération des particules catalytiques.

L'alimentation simultanée et en continu en phase gazeuse des deux précurseurs, carboné et catalytique, peut être réalisée par évaporation d'un métallocène dont les vapeurs sont transportées par un gaz vecteur simultanément avec le gaz carboné [Sen 1997, Cheng 1998] ou par bullage du gaz carboné dans un précurseur métallique liquide [Kyotani 1996, Schneider 2006]. En phase liquide, l'alimentation se fait à partir d'un hydrocarbure liquide comme source carbonée et d'un précurseur métallique (notamment à base de fer). L'introduction simultanée des réactifs peut se faire par une seringue [Andrews 1999a], par un spray [Kamalakaran 2000] ou par un générateur d'aérosol [Mayne 2001, Zhang 2002, Vivekchand 2004].

1.3 Composites à base de NTC verticalement alignés

L'utilisation de nanotubes de carbone alignés provient de la volonté de conserver leurs caractéristiques anisotropes dans une assemblée de nanotubes. Après les travaux d'Ajayan et al. en 1994 [Ajayan 1994] rapportant pour la première fois l'utilisation de nanotubes comme renforts dans un composite, les premiers travaux cherchèrent à réorganiser des nanotubes dispersés aléatoirement, en les alignant verticalement ou horizontalement. Ce processus d'alignement peut être induit mécaniquement, par cisaillement [Ajayan 1994], par traction simple [Jin 1998] ou répétée [Wang 2008], par centrifugation [Safadi 2002], par extrusion [Thostenson 2003, Cooper 2002] ou par compression [Haggenmueller 2000]. Il peut également être produit sous l'action d'un champ : champ électrique continu [Martina 2005, Valentini 2008] ou alternatif [Martina 2005, Oliva-Avilés 2011], electrospinning [Ko 2003, Sen 2004, Hou 2005], champ magnétique [Choi 2003, Kimura 2002] ou encore par cristaux liquides [Lynch 2002]. Une autre méthode existe, consistant en l'utilisation de tapis de nanotubes verticalement alignés avant d'être enrobés de la matrice du matériau composite, soit par une filtration dans des pores [de Heer 1995], soit par synthèse CVD.

1.3.1 Élaboration et caractérisation physico-chimique des composites

Les composites à NTCs alignés à partir de nanotubes dispersés sont déjà présents dans la matrice et n'ont plus qu'à être figés pour conserver l'alignement. Les VACNT sont incorporés à une matrice suivant différentes techniques [Spitalsky 2010] ; les VACNT de quelques microns à une centaine de microns d'épaisseur peuvent être imprégnés par infiltration de monomère et polymérisation in-situ [Feng 2003, Raravikar 2005], par spin-coating [Lahiff 2003, Valentini 2004, Hinds 2004, Peng 2008], par pression/transfert printing [de Heer 1995, Garcia 2008] ou par dépôt CVD (TEOS pour matrice de silice [Chiodarelli 2011, Li 2002, Li 2003, Fayolle 2011] ou Low Pressure CVD [Chandrashekar 2006]). Pour les composites plus épais, les méthodes employées sont le drop-casting [Peng 2008, Peng 2009, Jung 2006, Prehn 2008], l'infusion par capillarité [Wardle 2008, García 2007, Cebeci 2009] et l'injection dans un moule [Huang 2005, Yao 2006]. La qualité de l'alignement est le plus souvent donnée qualitativement dans la littérature, par des mesures par microscope électronique à balayage (MEB). Quelques travaux étudient l'alignement des VACNT de manière quantitative, par Spectroscopie Raman polarisée [Raravikar 2005] ou par diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angles X-rays Scattering – SAXS) [Wardle 2008, Cebeci 2009].

La densité de nanotube par unité de surface varie dans les VACNT entre $1 \cdot 10^{13}$ et $1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ [Hinds 2004, Huang 2005, Yao 2006, Peng 2009, Fayolle 2011], les composites formés avec des

NTCs avec un plus petit diamètre [Fayolle 2011] étant en général plus dense que ceux avec un plus gros diamètre.

1.3.2 Propriétés des composites

1.3.2.1 Propriétés mécaniques

L'utilisation de nanotubes dans des matériaux composites pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux a fait l'objet de nombreuses études cette dernière quinzaine d'année, notamment avec différentes matrices de polymère. Le lecteur pourra se reporter notamment aux revues de R. Andrews et M.C. Weisenberger [Andrews 2004], X.L. Xie et al. [Xie 2005] ou Z. Spitalsky et al. [Spitalsky 2010]. Parmi les effets des nanotubes, on retrouve l'augmentation de la limite d'élasticité et du module d'Young [Allaouia 2002], et de la raideur et de l'amortissement [Korathkar 2003]. Cet effet d'amélioration se retrouve dès un faible ajout de nanotubes. La dispersion des nanotubes et la qualité de l'interface nanotube/matrice améliorent les propriétés mécaniques du composite. Toutes deux peuvent notamment être améliorée par l'utilisation de tensio-actifs ou par fonctionnarisation des nanotubes. L'utilisation de techniques produisant des jonctions covalentes entre les nanotubes et les matrices polymères (« Polymer-grafting ») par exemple augmentent significativement la dispersion et le transfert d'effort dans le matériau [Spitalsky 2010].

Les caractéristiques physico-chimiques des nanotubes utilisés influent sur les caractéristiques mécaniques du matériau composite. L'alignement des nanotubes [Thostenson 2003] est un facteur important de l'augmentation des propriétés mécaniques du matériau par le renfort. L'ondulation des nanotubes tend à diminuer les propriétés des composites [Bradshaw 2003, Fisher 2003]. La distribution en diamètre des MWNT influe sur le module d'Young du composite [Thostenson 2003]. L'augmentation de la densité de nanotube dans le matériau tend à améliorer les caractéristiques mécaniques du matériau, mais peut aussi fragiliser le composite (Andrews et Weisenberger [Andrews 2004] supposent que ce phénomène est à lier avec la qualité de la dispersion des nanotubes dans la matrice).

1.3.2.2 Propriétés thermiques

Les nanotubes de carbone peuvent être utilisés aussi bien pour modifier le comportement d'un matériau face à la température ou pour une utilisation de conduction thermique. Le premier cas concerne notamment les polymères, dans lesquels la présence de nanotubes augmente les températures de transition vitreuse et liquide des polymères en jouant le rôle de site de nucléation ou en contraignant la mobilité des chaînes de polymère [Xie 2005].

La conductivité thermique importante des nanotubes améliore la conductivité thermique du matériau composite. L'alignement des nanotubes l'améliore encore [Choi 2003, Deng 2007].

1.3.2.3 Propriétés électriques

L'utilisation de nanotube de carbone dans des composites peut augmenter significativement la conduction électrique du matériau dans les matrices peu conductrices ou isolantes, jusqu'à plusieurs ordres de grandeur [Xie 2005, Spitalsky 2010].

Lorsque les nanotubes sont dispersés aléatoirement ou ré-alignés après dispersion, la conductivité électrique repose sur le phénomène de percolation. Le très grand facteur d'aspect des

nanotubes rend la conduction électrique possible dès un faible taux de percolation. L'alignement et la bonne dispersion des nanotubes augmente la conduction électrique par l'amélioration de la percolation dans le matériau.

L'utilisation de VACNT augmente significativement la conduction électrique de par le caractère continu des nanotubes sur toute la longueur du matériau, ne nécessitant plus de mécanisme de percolation pour conduire les électrons. La littérature rapporte une conductivité entre chaque extrémité des VACNT entre 12 et $6,7 \cdot 10^3$ S/m à température ambiante [Cebeci 2009, Feng 2003, Hinds 2004, Peng 2008, Peng 2009, Yao 2006] – tous les résultats sont donnés en négligeant la résistance de contact. On remarque qu'il est difficile de comparer les différents travaux car ils utilisent des matrices polymère différentes.

De par sa nature fortement anisotrope, le matériau composite à base de VACNTs possède une conductivité différente dans le sens perpendiculaire à l'alignement des nanotubes. Elle n'est cependant pas nulle, car l'ondulation des nanotubes crée des jonctions entre les nanotubes [Yao 2006, Cebeci 2009], produisant un phénomène de percolation à travers le composite. Les valeurs mesurées de cette conduction transverse sont comprises entre 5 et 20 S/m à température ambiante [Yao 2006, Cebeci 2009] (mesure entre deux côtés du matériau, en négligeant la résistance de contact) ; Hinds et al. [Hinds 2004] rapporte une valeur de 32 S/m avec une mesure 4 pointes sur une même face du composite. Les valeurs de conduction transverse sont toujours inférieures à la conduction longitudinale (parallèle aux nanotubes) dans le même matériau.

On remarque que la conductivité des composites augmente avec la température [Peng 2008, Peng 2009, Yao 2006]. Cebeci et al. [Cebeci 2009] note que l'augmentation de la densité de courant dans les nanotubes augmente la température par effet Joule de manière non négligeable, ce qui augmente la conductivité de manière non linéaire. Les températures de matériau subissant un courant de densité 10 A/cm^2 ont une température mesurée entre 70 et 90 °C.

Techniques expérimentales

Sommaire

2.1	La CCVD d'aérosol pour la croissance de nanotubes alignés	11
2.1.1	Principe et mécanismes de croissance	11
2.1.2	Dispositif expérimental	13
2.1.3	Mode opératoire	14
2.2	Méthode de préparation des matériaux composites	14
2.2.1	Traitement thermique des NTCs	15
2.2.2	Imprégnation du polymère dans les tapis de NTCs alignés	15
2.2.3	Amincissement/polissage	15
2.3	Techniques d'analyse physico-chimique	16
2.3.1	Caractérisation des nanotubes alignés	16
2.3.2	Caractérisation des composites	20
2.4	Préparation de surface pour mesures électriques	21
2.4.1	Contact direct par laque d'argent	21
2.4.2	Contact par dépôt d'électrode d'or	21
2.4.3	Traitement de surface	24
2.5	Techniques de mesure de transport électrique	25
2.5.1	Mesures à température ambiante	25
2.5.2	Mesures à basse température	28

Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques et procédés utilisés durant cette étude. Dans une première partie sera décrite la synthèse des nanotubes de carbone (NTCs) verticalement alignés (VACNTs). Dans une seconde partie seront détaillées les étapes de la fabrication du matériau composite, qui suivent la synthèse. Dans la troisième partie seront décrites les techniques d'analyse physico-chimiques utilisées pour la caractérisation du matériau. Dans la quatrième partie sera décrite la préparation de la surface par traitement ionique et dépôt d'or ou de laque d'argent. Enfin, dans la cinquième partie seront décrites les méthodes utilisées pour les mesures des propriétés électriques du matériau composite.

2.1 La CCVD d'aérosol pour la croissance de nanotubes alignés

2.1.1 Principe et mécanismes de croissance

Le dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD – Catalytic Chemical Vapor Deposition) consiste en la décomposition thermique d'un gaz ou d'un liquide carboné, puis

en la précipitation du carbone sur des particules catalytiques métalliques, entraînant la formation des nanotubes de carbone (NTC). L'apport de la source de carbone et du précurseur catalytique est réalisé ici de manière continue et simultanée par un aérosol liquide.

L'étude des mécanismes de croissance a fait l'objet de plusieurs travaux au sein du Laboratoire Francis Perrin, et est encore en cours, notamment par des études *in situ* (projet ANR ALUCINAN).

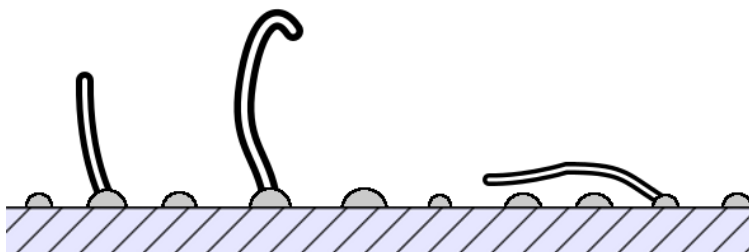


FIGURE 2.1 – Schéma des premiers instants de la croissance : couche de particules catalytiques et NTCs désorganisés.

Le premier point marquant du mécanisme de croissance est la formation de particules catalytiques durant toute la durée de la synthèse. La nature exacte de ces particules à base de fer est encore sujette à discussion [Castro 2010, Castro 2009] ; l'hypothèse décrite par C. Castro et al. est celle d'une décomposition thermique du ferrocène qui est immédiatement suivie par une nucléation homogène (pression partielle de fer très supérieure à la pression de vapeur saturante). Ceci produit une grande quantité de nanoparticules de fer sursaturé en carbone, qui vont se déposer graduellement le long du réacteur (notamment sur les substrats). Dès le début de la croissance [Pinault 2004, Pinault 2005b], ces nanoparticules vont se répartir densément en une couche de particules disjointes et de taille variable (principalement entre 15 et 50 nm avec une plus faible proportion de particules à diamètre supérieur [Pinault 2005b]). Dès les premières secondes de la synthèse, ces nanoparticules une fois déposées catalysent la décomposition du précurseur carboné, formant des structures graphitiques semblables à des NTCs puis des NTCs proprement dits, d'abord sur quelques unes de ces particules, puis sur l'ensemble d'entre elles : à une nano-particule correspond un nanotube dont elle forme la base (Fig. 2.1).

Après quelques minutes de croissance, les nanotubes vont s'organiser les uns par rapport aux autres : de part la grande densité des particules catalytiques, un encombrement stérique va se produire sur la surface, forçant les NTCs à croître le long de la seule direction libre, c'est-à-dire la normale au substrat (que l'on appellera aussi la « verticale »). Ceci produit un alignement vertical des nanotubes (Fig. 2.2) ; la croissance étant par la base, on observe alors une structure, d'une part enchevêtrée en son sommet (correspondant au début de la croissance) et d'autre part alignée en son cœur et sa base, qui va augmenter d'épaisseur au fur et à mesure de la croissance. On appelle ici cette structure « VACNTs » (Vertically Aligned CNTs – NTCs alignés verticalement), ou encore « forêts » ou « tapis ».

L'une des caractéristiques de ce procédé de synthèse est l'alimentation continue en toluène et en ferrocène. Précurseurs carbonés et particules catalytiques vont diffuser ainsi durant toute la synthèse au travers des tapis de nanotubes et alimenter les sites de croissance ; ceci va permettre d'empêcher l'extinction de la réaction se produisant lors de l'appauvrissement du milieu réactionnel [Pinault 2005c] (en particulier, ceci est lié à l'inclusion d'une partie du catalyseur

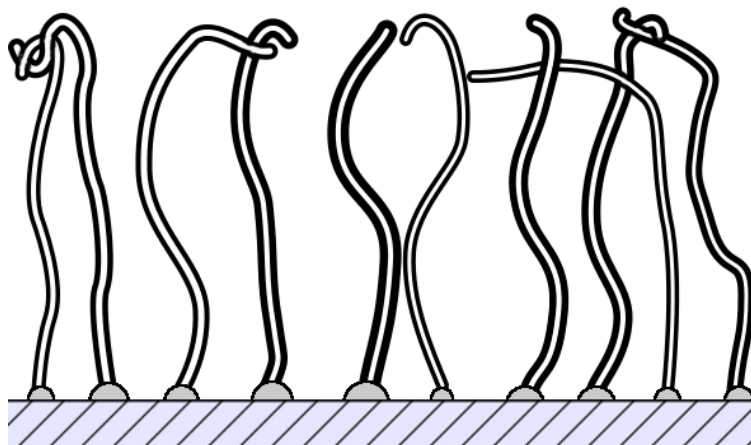


FIGURE 2.2 – Schéma de la croissance dès les premières minutes : NTCs alignés verticalement et parties désorganisées « poussées » au sommet.

à base de fer dans le cœur des NTCs durant la croissance, qui va consommer une partie de la particule catalytique). La croissance des VACNTs se produit donc tant que l'alimentation en aérosol liquide est maintenue.

2.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (Fig. 2.3) se compose de trois parties :

- un générateur d'aérosol
- un four entourant un réacteur cylindrique en quartz
- une zone d'évacuation des gaz

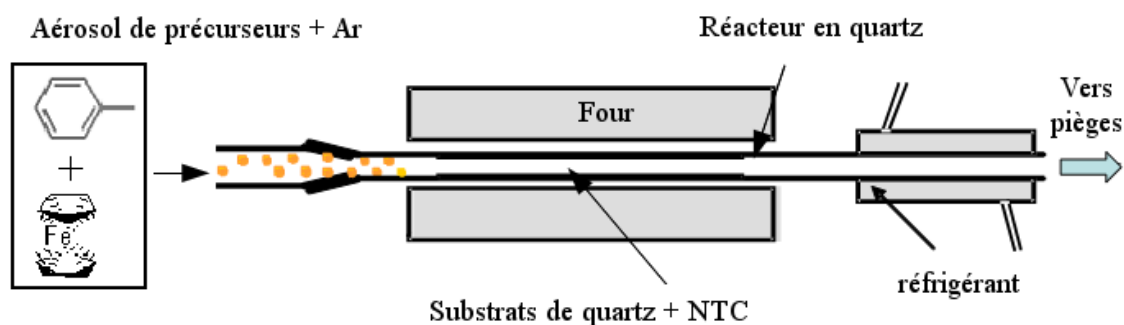


FIGURE 2.3 – Schéma de principe d'un montage de CCVD

Le générateur d'aérosol est un générateur à injection du type injecteur automobile, actionné par l'ouverture d'une vanne-aiguille à une fréquence et une durée contrôlées. L'aérosol est alimenté par une solution composée d'un métallocène dissout dans un hydrocarbure liquide, ici du ferrocène et du toluène, respectivement. Les gouttelettes ainsi formées sont transportées par un gaz porteur – ici de l'argon – au travers d'un évaporateur pour vaporiser l'aérosol avant son entrée dans le réacteur.

Le réacteur est un tube en quartz positionné en sortie de l'évaporateur et au centre d'un four, et dans lequel sont placés des substrats. Ceux-ci peuvent être de différentes natures (quartz, silicium, carbone, métal, ...) – tous les VACNTs synthétisés sur substrat de cette thèse ont été réalisés sur substrat de quartz. Les substrats sont positionnés dans la zone isotherme du four entourant le réacteur, dans la zone estimée où les particules catalytiques se déposent

où la température est suffisante pour initier leur nucléation (en pratique sur le four utilisé durant cette thèse, ceci correspond usuellement à la zone entre le début et le milieu de la zone isotherme). Le dispositif utilisé durant mes travaux comportait un réacteur de 1 m de long et de 5 cm de diamètre.

L'évacuation des gaz se fait à travers deux échangeurs de chaleur (refroidis respectivement à l'eau et à la glace), puis un piège à acétone.

2.1.3 Mode opératoire

Les paramètres de synthèse utilisés sont issus des travaux d'optimisation effectués précédemment pour obtenir des résultats optimaux, et ont été utilisés pour toutes les synthèses afin d'assurer la fabrication d'échantillons avec des caractéristiques similaires :

- La solution de ferrocène dissout dans le toluène est de 1,25% en masse de ferrocène, et est injectée durant 75 min à un débit de 2 ml/min (à vérifier).
- Le débit du gaz porteur (argon) est de 1 l/min.
- La température de synthèse est de 800 °C ; cette température a été choisie lors de travaux antérieurs pour ses conditions optimales de croissance
- Les substrats de quartz ont pour dimensions 15 mm par 15 mm.

Les substrats et leurs VACNTs sont extraits du réacteur et classés selon leur position dans le réacteur. Les substrats sont séparés des VACNTs par cisaillement à l'aide d'une lame de rasoir. L'ensemble de ces opérations (ainsi que toutes les manipulations des VACNTs non imprégnés dans un polymère) se font sous une sorbonne, afin de contrôler une éventuelle dispersion des NTCs dans l'air ambiant.

2.2 Méthode de préparation des matériaux composites

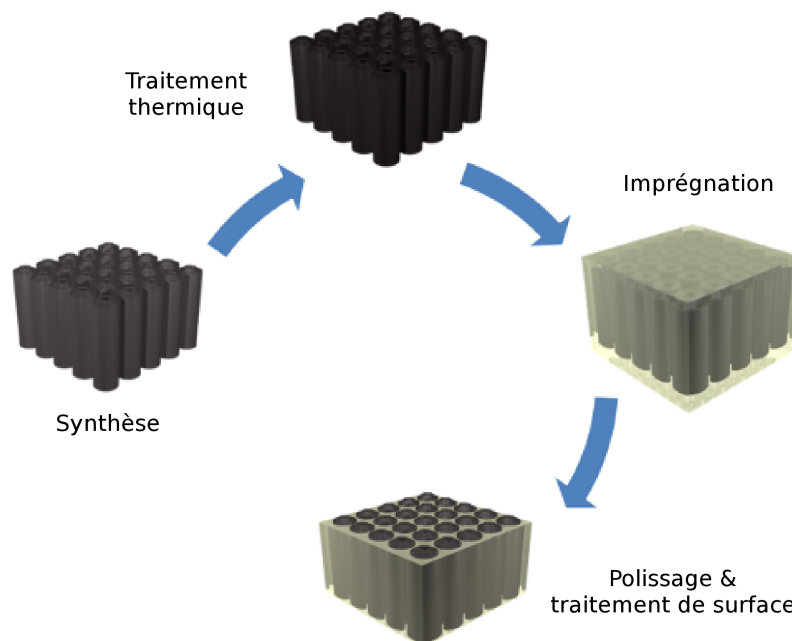


FIGURE 2.4 – Schéma des quatre étapes de préparation des échantillons de matériau composite (synthèse, traitement thermique, imprégnation du polymère, polissage et traitement de surface)

2.2.1 Traitement thermique des NTCs

Les VACNTs sont placés dans des creusets en carbone et recuits à 2 000 °C dans une atmosphère inerte d'Argon. La vitesse de montée en température est de 10 °C/min, celle de descente est de 30 °C/min, et le palier à 2 000 °C est de 2 h.

2.2.2 Imprégnation du polymère dans les tapis de NTCs alignés

L'imprégnation du polymère se fait par versement du polymère époxy non réticulé sur les VACNTs. L'époxy a été choisi pour sa dureté, inférieure à celle des NTCs afin d'être abrasée plus rapidement que ceux-ci durant l'étape de polissage.

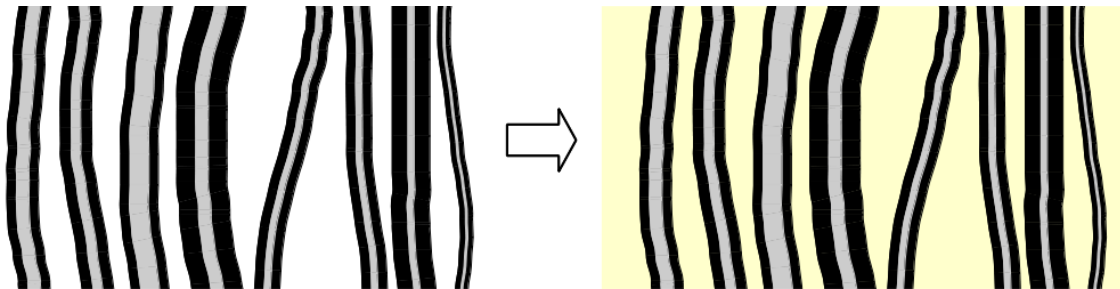


FIGURE 2.5 – Schéma de l'imprégnation du polymère dans les VACNTs : le polymère remplace l'espace inter-tube.)

Le polymère est préparé par mélange de substitut d'Epon (*Epon 812 substitute*, résine), de MNA (*Methyl - 5 - norbornene - 2,3 - dicarboxylic anhydride* - $C_{10}H_{10}O_3$, durcisseur) et de DMP30 (*2,4,6 - Tris (dimethylaminomethyl) phenol* - $[(CH_3)_2NCH_2]_3C_6H_2OH$, accélérateur). Le dosage a été déterminé expérimentalement dans des travaux antérieurs afin d'obtenir un remplissage inter-tube par le polymère qui soit optimal (Fig. 2.5). La préparation est versée dans des moules cylindriques dans lesquels sont préalablement placés les VACNTs. L'ensemble est alors mis dans une enceinte à vide et dégazé pour s'assurer de la bonne infiltration du polymère à l'intérieur du tapis. La réticulation du polymère se fait à 60 °C pendant quatre jours.

2.2.3 Amincissement/polissage

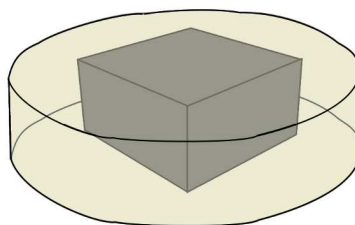


FIGURE 2.6 – Schéma du matériau composite entouré de polymère excédentaire.

Le composite formé des NTCs alignés et infiltrés par le polymère est entouré de polymère excédentaire. (Fig. 2.6). Pour accéder aux nanotubes en leur surface, les échantillons subissent une abrasion mécanique par des disques de polissage. Le grain utilisé est graduellement réduit,

allant des disques en carbure de grain de taille moyenne $46,2\ \mu\text{m}$ (P320) aux disques à pâte diamantée au quart de micron, chaque disque érodant la surface plus lentement, et conférant un meilleur état de surface.

Le protocole expérimental que j'ai utilisé dans ces travaux consiste en l'abrasion rapide du matériau par des disques à gros grain jusqu'à l'effleurement de la zone comportant les NTCs, puis une abrasion plus lente pour contrôler l'élimination de la partie haute et basse du tapis sur quelques dizaines à quelques centaines de micron. Ce processus permet de retirer les zones où les NTCs sont enchevêtrés ou perturbées par l'extraction du tapis par la lame de rasoir (voir chapitre 3). Enfin, un polissage fin est utilisé avec les disques à grains de petite taille (P2000 et P4000) et les disques à pâte diamantée pour obtenir une surface d'une qualité dite « miroir ». Le polymère excédentaire sur les zones latérales des VACNTs est conservé pour faciliter la manipulation. Il permet aussi d'assurer la fixation des échantillons lors d'un éventuel polissage ultérieur, notamment afin de faciliter la réutilisation des échantillons après mesures de caractérisation physique ou mesures électriques.

2.3 Techniques d'analyse physico-chimique

2.3.1 Caractérisation des nanotubes alignés

2.3.1.1 Observation de l'alignement et détermination de la longueur des NTCs

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

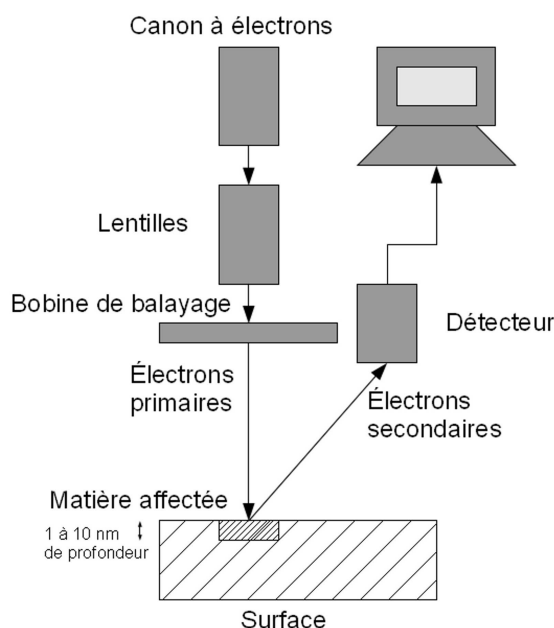


FIGURE 2.7 – Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation des surfaces, consistant en mode imagerie en la détection d'électrons secondaires émis par l'interaction de la surface observée avec un faisceau d'électrons primaires balayant la dite surface (Fig. 2.7). Cette technique se caractérise par un pouvoir séparateur pouvant aller jusqu'à quelques nanomètres, et une grande profondeur de champ. La matière affectée par les électrons primaires et éjectant les électrons secondaires a pour surface la surface approximative du faisceau incident, et a pour

profondeur entre 1 et 10 nm (référence – Techniques de l'Ingénieur P865V2) ; de plus, l'angle d'incidence du faisceau modifie la quantité d'électrons secondaires mesurée par le détecteur, les surfaces horizontales ayant un plus fort signal que les surfaces verticales. Enfin, la conductivité de la matière modifie aussi l'émission d'électron secondaire, créant un effet de « charge » dans les matériaux isolants où la matière émet plus d'électrons qu'elle n'en reçoit, allant jusqu'à la saturation de la mesure.

Deux modèles de MEB ont été utilisés durant mes travaux : un modèle Gemini LEO1525 (collaboration avec CEA–DEN–SMRP) et un modèle Carl Zeiss Ultra 55.

Le MEB est utilisé pour obtenir des images à des grossissements supérieurs à ce qu'il est possible d'obtenir avec la microscopie optique, sur un matériau d'épaisseur supérieure à quelques nanomètres. Dans cette thèse, il permet d'observer les VACNTs et la surface des échantillons composites, donnant des informations qualitatives allant de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique – « propreté » et alignement des nanotubes, estimation de l'homogénéité spatiale ou structurelle des nanotubes alignés, ou de la topographie de surface du matériau composite – ainsi que quantitatives, telles que les dimensions ou le décompte d'objets (comme le nombre de NTCs visibles sur la surface du matériau composite).

L'observation de la surface du matériau composite pousse la méthode de mesure dans ses limites techniques : les détails sur une section de NTCs sont de l'ordre de la limite de résolution spatiale latérale, et l'hétérogénéité de la conductivité entre les NTCs et le polymère et l'échelle nanoscopique proche de l'épaisseur de la zone d'émission d'électrons secondaires entraînent des effets de charge limitant la définition de l'image. Les observations effectuées, particulièrement sur la surface du matériau composite, méritent donc d'être analysées pour décrire leur signification physique.

Microscopie Électronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission consiste en l'utilisation d'un faisceau d'électrons transmis au travers du matériau que l'on désire observer, l'image étant obtenue par l'absorption plus ou moins importante de la matière traversée. Cependant, contrairement aux techniques d'observation par réflexion telles que le MEB, ceci nécessite une épaisseur de matière limitée (jusqu'à une centaine de nanomètres de matière traversée) pour que le faisceau ne soit pas complètement absorbé. La résolution minimale dépend de la longueur d'onde des électrons et donc de leur tension d'accélération. Pour un microscope qui n'est pas de type à haute résolution, ceci correspond à une longueur avoisinant le nanomètre.

Les VACNTs étant d'épaisseur supérieure à celle requise pour le MET, il est nécessaire d'isoler quelques NTCs pour qu'ils soient observables. Ceci consiste en la dispersion d'un morceau de VACNT dans de l'éthanol absolu à l'aide d'un bac à ultrason et en leur dépôt grâce à une pipette Pasteur sur une grille de microscopie (« lacey grid » – grille en cuivre recouverte par une peau, en carbone, trouée). L'observation à l'échelle nanoscopique montre des nanotubes comme leur projection sur un plan perpendiculaire à leur axe (effet dû à l'opacité plus importante de la structure carbonée tubulaire observée selon sa tangente que selon sa norme). Ceci permet de mesurer les diamètres internes et externes des nanotubes, en plus d'observer les défauts de rectitude et la présence éventuelle de particules résiduelles à l'extérieur des parois ou dans leurs cœurs centraux (inclusion de fer).

Les mesures de diamètre sont effectuées statistiquement de façon à tracer leur distribution sous forme d'histogramme ou de distribution cumulée. Les valeurs caractéristiques extraites sont les centiles 10, 50 et 90 ; le centile x correspond au diamètre pour lequel $x\%$ de la population a une valeur de diamètre inférieur ou égal à la valeur lue. Le centile 50 donne une information

représentative de la moyenne de la population, et les centiles 10 et 90 de l'étalement de la distribution.

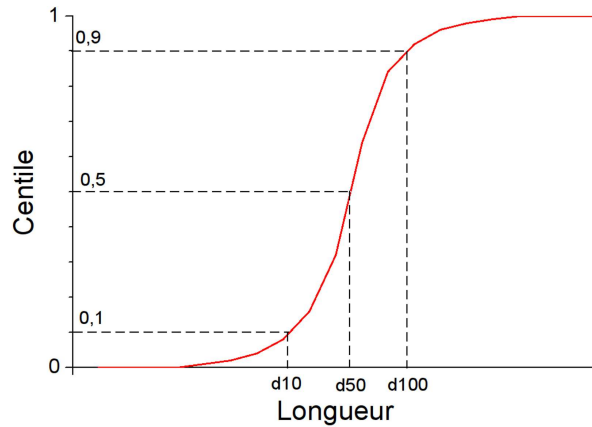


FIGURE 2.8 – Schéma d'une distribution cumulée et des valeurs de centiles 10, 50 et 90 associées.

Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X exploite l'interaction d'une source lumineuse monochromatique avec l'arrangement périodique des atomes d'une structure cristalline. Lorsque ces interactions sont constructives, elles produisent des « pics de diffraction », qui permettent de déterminer la distance entre les plans cristallographiques par la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

avec d la distance inter-réticulaire (distance inter-plan cristallographique), θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre la direction du faisceau incident et du détecteur), n l'ordre de réflexion ($n \in \mathbb{N}$) et λ la longueur d'onde du faisceau.

Les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller hkl , et les pics de

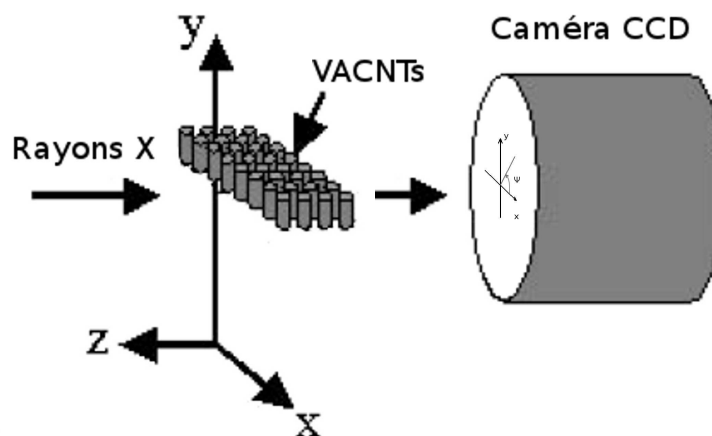


FIGURE 2.9 – Schéma de principe de la diffraction aux rayons X et projection du diffractogramme sur la caméra CCD.

diffraction sont référencés selon ces indices. Le diffractogramme fait apparaître les pics de diffraction associés à un même plan cristallin comme un point s'ils ont tous la même orientation, comme un arc de cercle si les structures cristallines ont une orientation différente (Fig. 2.10a).

Durant cette thèse, les analyses en DRX ont été effectuées au LPS à Orsay (équipe de P. Lanois), avec qui nous collaborons.

Deux types de mesures ont été effectuées, respectivement avec un faisceau de rayons X de taille millimétrique (énergie du faisceau de 17,4 keV) et un faisceau micrométrique de l'ordre de 20 μm (énergie du faisceau de 8 keV). Dans le cas des nanotubes de carbone, le plan cristallin recherché est le (002), qui correspond à la distance inter-paroi. La distribution angulaire des points sur le diffractogramme correspond à l'orientation des nanotubes (Fig. 2.10b) et forme des anneaux de diffraction avec des renforcements aux pôles (distribution non uniforme). D'autres anneaux de diffraction peuvent apparaître, notamment celui des phases à base de fer dans les VACNTs non recuits.

A partir de l'anneau de diffraction, il est possible de tracer un diagramme de la distribution de l'intensité du signal mesuré en fonction de l'angle ψ que l'on va définir ici par rapport au plan des tapis de NTCs. Ces données peuvent être modélisées par des courbes en Lorentzienne, définies par leur centre et leur demi-largeur à mi-hauteur (HWHM – Half Width at Half Maximum). Le centre de la courbe correspond à la direction principale d'orientation (c'est-à-dire la direction de l'alignement). La demi-largeur à mi-hauteur est quant à elle proportionnelle au degré d'orientation θ des NTCs, c'est-à-dire que la moitié de la population des NTCs a une orientation comprise entre $+\theta$ et $-\theta$.

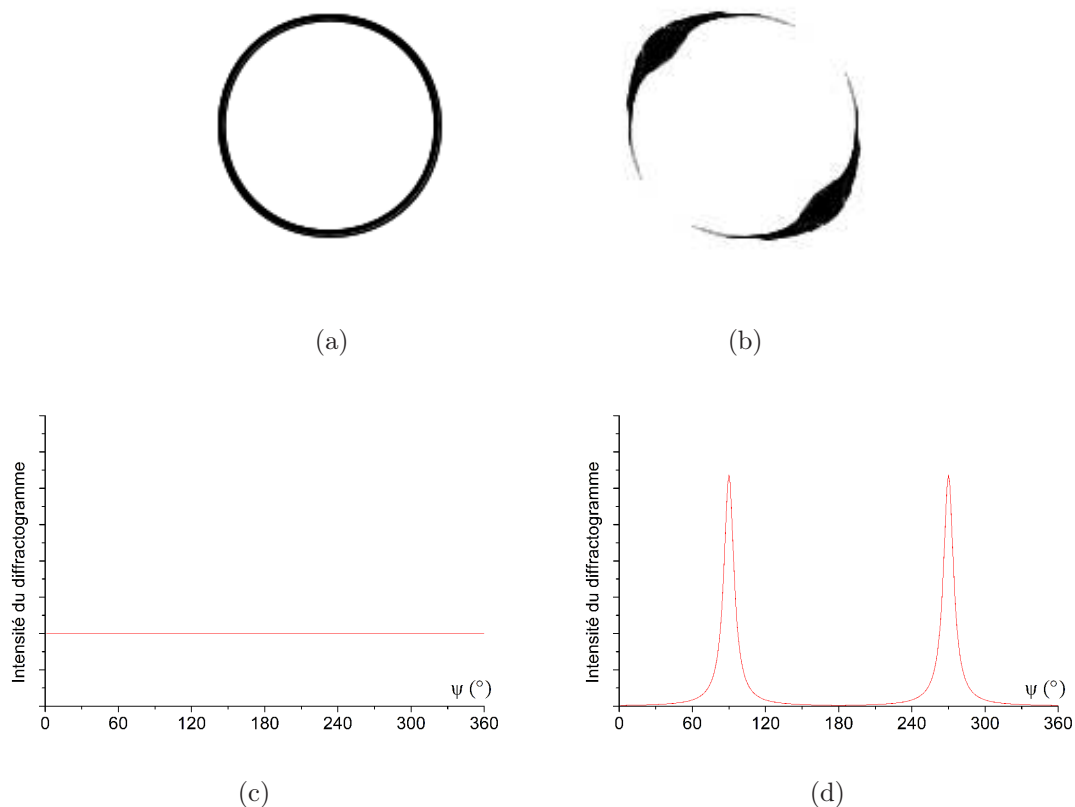


FIGURE 2.10 – Schéma d'un anneau de diffraction sur un diffractogramme et distribution angulaire associée ((a), (c) distribution angulaire non uniforme ; (b), (d) distribution angulaire non uniforme)

2.3.2 Caractérisation des composites

2.3.2.1 État de surface et densité des NTCs

Microscopie optique

Dans le cas des composites NTC/Epoxy préparés durant ma thèse, cette technique permet de mettre en place le protocole de polissage afin de déterminer la qualité de l'état de surface tout au long du processus.

Microscope à Force Atomique (AFM)

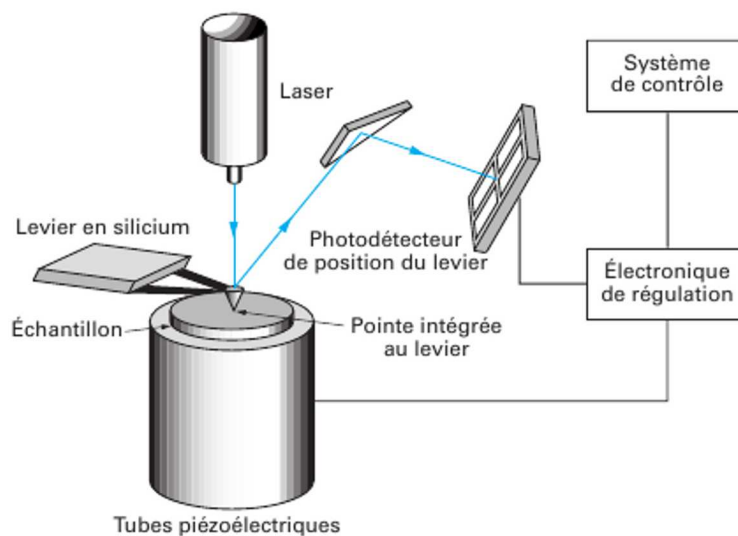


FIGURE 2.11 – Schéma de principe du microscope à force atomique (*source : Techniques de l'Ingénieur, P895*)

Le microscope à force atomique (Fig. 2.11) (Atomic Force Microscope – AFM) est une sonde locale qui permet d'obtenir des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon observé. Il est constitué d'une pointe microscopique placée sur un levier (« cantilever » en anglais) flexible, sur lequel est appliquée une force constante dans le cas du mode contact.

Lorsque la pointe parcourt la surface mesurée, elle se déplace verticalement en suivant la topographie de l'échantillon, ce qui modifie la position du levier. Ceci se traduit par un décalage du faisceau laser, réfléchi sur la surface du levier et mesuré par un photo-détecteur, par rapport à sa position de référence. Pour plus de précision pour déterminer la position du faisceau qui est non ponctuel, le photo-détecteur est équipé de quatre zones sensibles que le faisceau éclaire simultanément en leur intersection : la mesure se fait par comparaison de la quantité de lumière entre chaque zone.

Les analyses AFM ont été effectuées en collaboration avec CEA-IRAMIS-SPCSI (équipe de J. Cousty), grâce à un Picoscan II d'Agilent/Molecular Imaging. Il possède un déplacement horizontal maximum de 80 μm et vertical de 8 μm . Le cantilever utilisé pour les mesures possède une rigidité de 1 N/m et une pointe dont le rayon de courbure est 60 nm. L'image enregistrée de la mesure est de 256 px par 256 px. Les surfaces mesurées sur les échantillons composites observés sont typiquement 1 μm x 1 μm , 2,4 μm x 2,4 μm et 5 μm x 5 μm .

Les données sont traitées par des logiciels spécialisés dans l'imagerie AFM : WSxM [Horcas 2007] et Gwyddion, qui permettent notamment d'extraire des profils à par-

tir des images enregistrées, ou d'obtenir des informations quantitatives telles que la rugosité ou la distribution des hauteurs.

2.4 Préparation de surface pour mesures électriques

Le matériau composite montre une résistance très faible, particulièrement si la taille du contact entre la surface de l'échantillon et le circuit électrique de mesure est importante (voir Chapitre 4). Il est donc important de contrôler l'aspect du contact afin d'obtenir une précision de mesure satisfaisante. Plusieurs méthodes ont été utilisées durant cette thèse afin d'optimiser le contact électrique.

2.4.1 Contact direct par laque d'argent

Cette méthode consiste à coller un fil métallique (ici l'or et l'aluminium ont été utilisés) directement sur la surface du composite, à l'aide de laque d'argent. Le diamètre des fils est pris suffisamment fin pour limiter le retour élastique du fil lorsque sa pointe est placée sur la surface de l'échantillon.

Le contact direct est le plus adapté pour un faible nombre de contacts : il est fragile et le retour élastique du fil rend difficile d'obtenir des contacts proches les uns des autres ; il est aussi très flexible, et permet plus facilement de corriger d'éventuels contacts défectueux. En outre, il est difficile de contrôler précisément la taille du contact, particulièrement si celle-ci doit être minimisée – il est nécessaire d'avoir une certaine quantité de laque d'argent pour que le retour élastique n'arrache pas le fil de la surface.

2.4.2 Contact par dépôt d'électrode d'or

Des électrodes d'or ont été préparées sur la surface des échantillons. Comme montré sur la Fig. 2.12, chaque jeu d'électrode comporte des dépôt d'or placés perpendiculairement l'une de l'autre, sur des faces opposées.

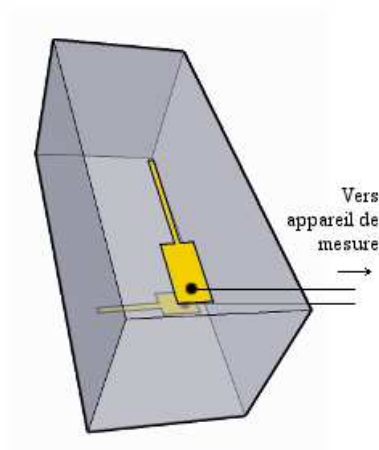


FIGURE 2.12 – Schéma du positionnement des dépôts d'or pour le contact par électrode d'or

Le contact sur une couche mince d'or déposée sur la surface permet un meilleur contrôle de la surface du contact, qui pourra être calibré par les dimensions du masque de dépôt (Fig. 2.13b). Ce contrôle permet d'obtenir des surfaces de contact plus petites, mais aussi plus rapprochées les

unes des autres pour un plus grand nombre de contacts sur un même échantillon (Fig. 2.13a). La principale limitation de cette méthode est la nécessité d'une étape de fabrication supplémentaire et peu flexible en cas de dépôt defectueux (pour retirer le dépôt il faut polir à nouveau la surface).

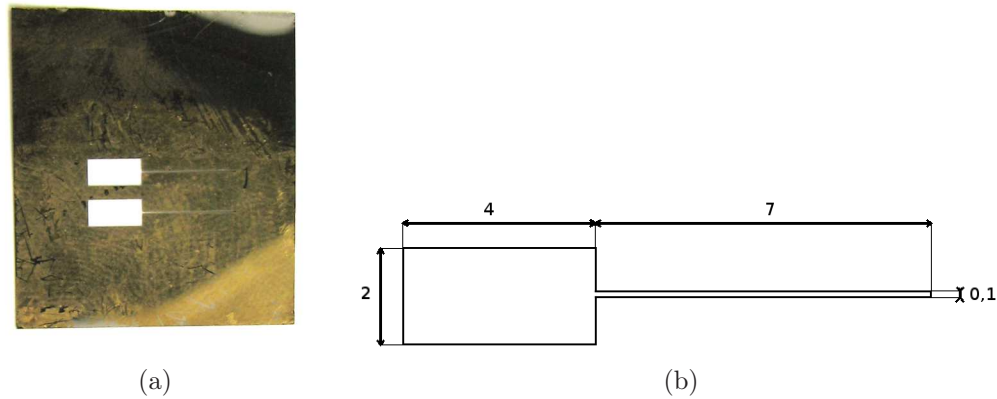


FIGURE 2.13 – Électrodes d'or déposées ((a) photo du masque pour le dépôt ; (b) cotations (en millimètres) d'une électrode)

Dépôt par évaporation sous vide

Cette méthode de dépôt physique de couche mince consiste à chauffer par effet Joule un filament, entraînant l'évaporation d'un métal dans une enceinte sous vide secondaire. Ce métal se dépose sur une cible positionnée en face de la source de métal, sur laquelle sont montés le substrat devant faire l'objet du dépôt, et un masque (Fig. 2.13a) pour contrôler les dimensions de la zone de dépôt (Fig. 2.14).

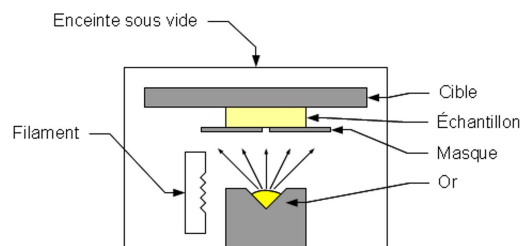


FIGURE 2.14 – Schéma de principe du dépôt par évaporation sous vide.

La machine utilisée a été construite sur mesure par Meca2000. La pression dans l'enceinte est de $3 \cdot 10^{-7}$ mbar, et la vitesse de dépôt utilisée varie entre 0,5 et 2 Å/s.

Le dépôt a été réalisé sur les faces polies des échantillons de matériau composite. Le métal utilisé est de l'or, déposé directement sur la surface et formant une couche d'épaisseur de 100 nm.

Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

Cette méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD – Physical Vapour Deposition) consiste en la création d'une vapeur métallique à proximité d'une source, en son transport dans un milieu sous vide primaire, et en sa condensation sur la surface d'un substrat sous forme d'une couche mince (Fig. 2.15). La vapeur métallique est créée par l'impact d'un plasma d'argon sur une cible du métal à déposer ; le plasma est confiné par un dispositif magnétron, c'est-à-dire

par un champ magnétique créé entre deux aimants concentriques. Les atomes du métal sont propulsés par l'impact, et guidés vers la cible par le champ magnétron. Un masque (Fig. 2.13a) est positionné entre le substrat et le flux de métal pour contrôler la zone de dépôt.

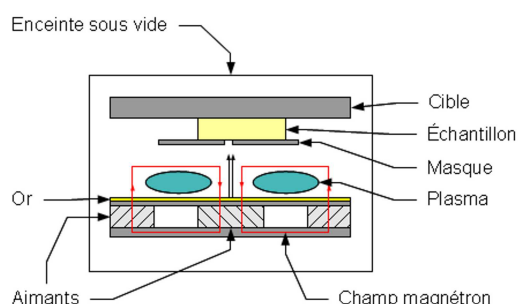


FIGURE 2.15 – Schéma de principe du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.

La machine utilisée pour cette thèse est le modèle K550X d'Emitech. La vitesse de dépôt utilisée est d'environ 2 \AA/s .

Le dépôt a été réalisé sur des surfaces polies de matériau composite, similaires à celles du dépôt par évaporation. Le métal déposé est ici aussi de l'or, formant des couches dont l'épaisseur de consigne est d'environ 100 nm.

Bien que cette méthode de dépôt donna des électrodes aux dimensions moins bien définies que la méthode par évaporation (ceci est lié au phénomène d'« ombrage » qui a lieu en particulier lorsqu'il existe un jeu entre le masque et la surface, créant une zone intermédiaire de dépôt partiel du métal sur la surface au lieu d'une démarcation franche, et ainsi une incertitude sur la valeur de la surface du contact), j'ai préféré la première à la seconde car elle nécessitait un vide primaire au lieu de secondaire. Le polymère du composite mettant beaucoup de temps à dégazer, ne pas avoir à effectuer un vide très poussé entraîna un gain de temps considérable (quelques minutes contre plusieurs heures pour un dépôt). De plus, la température est plus basse, ce qui permet de diminuer les effets que celle-ci pourrait avoir sur l'échantillon.

Contact sur l'électrode d'or

Deux méthodes de contact sur les électrodes d'or ont été testées. La première consiste en un fil d'or connecté d'un côté au dépôt d'or par de la laque d'argent, et de l'autre soudé à un fil de cuivre relié à l'appareillage de mesure.

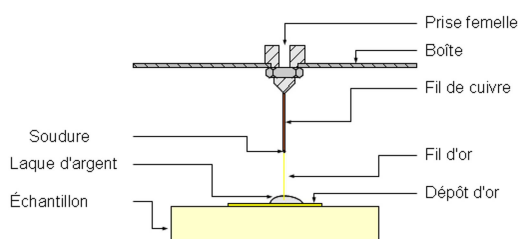


FIGURE 2.16 – Schéma du contact direct par laque d'argent

La première méthode comporte des problèmes similaires à ceux du contact direct par laque d'argent (Fig. 2.16) : le contact est fragile, rendant difficile de contacter tous les dépôts d'or sur les deux faces de l'échantillon.

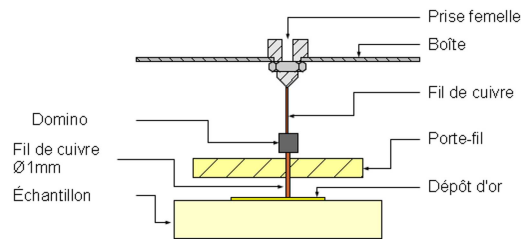


FIGURE 2.17 – Schéma du contact par fil de cuivre épais

La seconde méthode a été réalisée par la pression d'un fil épais (diamètre 1 mm) en cuivre sur le dépôt d'or (Fig. 2.17). Le fil est placé perpendiculairement à la surface de telle sorte que toute sa section soit en contact, l'épaisseur assurant la rigidité du fil.

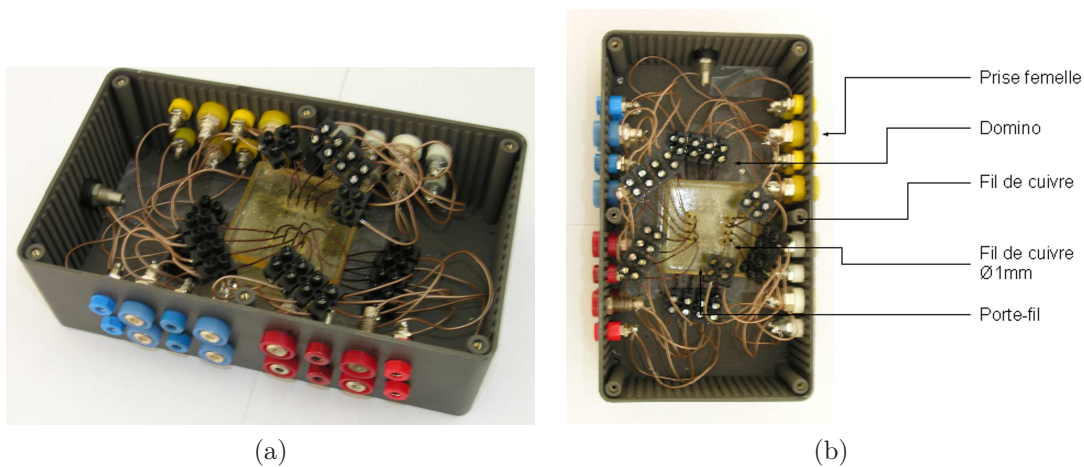


FIGURE 2.18 – Boîte de mesure ((a) vue générale ; (b) description)

Pour isoler la mesure des champs électro-magnétiques ambiants, et protéger les contacts lors des mesures, j'ai fabriqué une boîte de mesure (Fig. 2.18), avec une capacité de contact allant jusqu'à 8 électrodes d'or de chaque côté de l'échantillon. Les prises femelles sortant de la boîte permettent différentes combinaisons de branchement, aussi bien pour des mesures dans le sens longitudinal ou transverse de l'échantillon (voir la Section 2.5).

2.4.3 Traitement de surface

L'optimisation du contact entre le matériau composite et le circuit de mesure électrique ne se limite pas à l'échelle macroscopique. Les études de la surface effectuées durant ma thèse, et décrites dans le Chapitre 3, ont montré que les nanotubes émergeant de la surface du matériau composite ne se dégagent pas complètement de la matrice polymère. Ceci empêche le contact direct des NTCs par l'or, le cuivre ou la laque d'argent.

Pour remédier à cela fut utilisé un procédé de gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching – RIE). Celui-ci permet d'attaquer le polymère en surface par un bombardement d'ions produits par un plasma, et de dégager les extrémités des nanotubes.

Ce traitement de surface est l'objet d'une collaboration avec CEA-IRAMIS-SPEC (équipe de P.-F. Orfila). La machine utilisée génère un plasma de dioxygène, alimenté par un débit de gaz de 10 cmmin^2 à une pression de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. La tension appliquée est de 133 V. La durée

va déterminer la quantité de polymère éliminée ; les durées de l'attaque plasma utilisées dans cette étude (déterminant la quantité de polymère éliminée) sont de 2, 5 et 7 minutes.

2.5 Techniques de mesure de transport électrique

2.5.1 Mesures à température ambiante

2.5.1.1 Mesures macroscopiques

Montage 2 pointes

La méthode deux pointes (Fig. 2.19) consiste en l'utilisation de deux électrodes reliées à un générateur de courant qui mesure la tension et le courant entre ces deux électrodes. Chaque électrode est contactée à l'opposée l'une de l'autre de part et d'autre du composite (mesure longitudinale – Fig. 2.19a) ou sur la même face (mesure transverse – Fig. 2.19b).

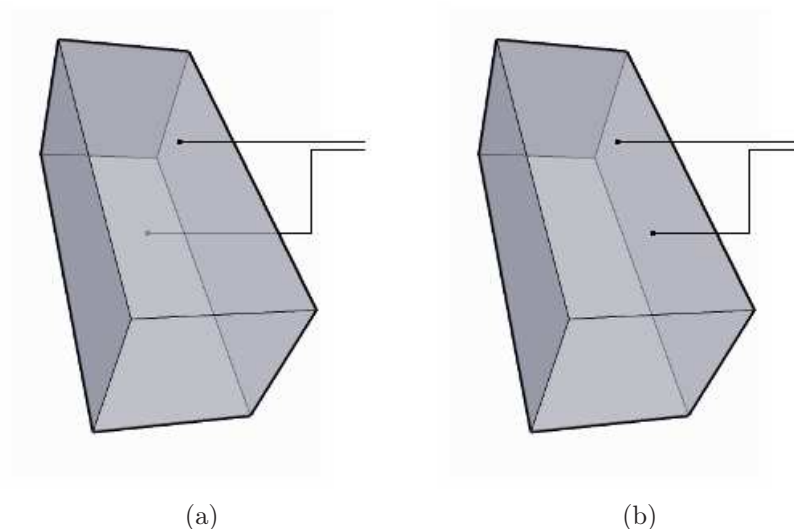


FIGURE 2.19 – Schéma des contacts en mode 2 pointes ((a) longitudinal, (b) transverse

Montage 4 pointes

La méthode 4 pointes utilise quatre points de contact afin de séparer la mesure de la tension et du courant injecté dans l'échantillon, et par là limiter les contributions des contacts et des câbles dans la mesure de la résistance (Fig. 2.20). Usuellement, les contacts sont placés en ligne, les électrodes injectant le courant aux extrémités et la mesure de la tension à l'intérieur.

Ce montage est facile à faire dans le cas de la mesure transverse, mais n'est pas possible pour la mesure longitudinale, car il n'y a pas d'accès à l'intérieur de composite pour les électrodes de mesure de la tension. Deux architectures de contact ont été développées pour se rapprocher d'un montage de type 4 pointes.

La première architecture consiste en la réalisation d'un montage 4 pointes sur les dépôts d'or (Fig. 2.21a), permettant de s'affranchir du circuit de mesure, mais pas de l'interaction or/matériau composite. Le dispositif de la Fig. 2.18 possède deux fils par dépôt d'or afin de satisfaire ce montage 4 points.

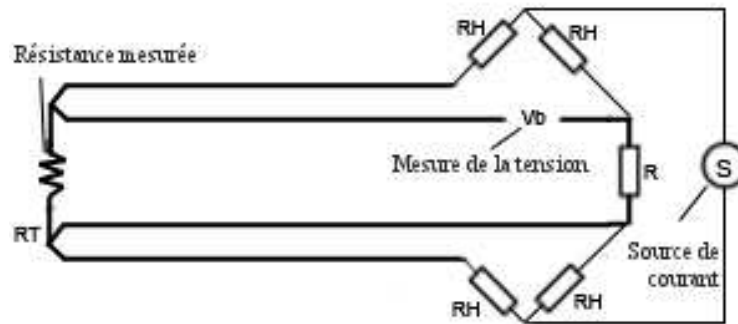


FIGURE 2.20 – Schéma électrique du montage 4 fils (*adapté de la notice de l'appareil*)

La deuxième architecture est issue d'une collaboration avec l'IMN-Nantes (équipe d'O. Chauvet). Celui-ci consiste en l'utilisation de la conductivité transverse dans le matériau composite afin de séparer l'injection du courant électrique et de la différence de potentiel. Elle est réalisée par l'utilisation de deux groupes de deux dépôts de laque d'argent de forme rectangulaire, l'un encadrant l'autre, chaque groupe situé à l'opposé l'un de l'autre (Fig. 2.21b).

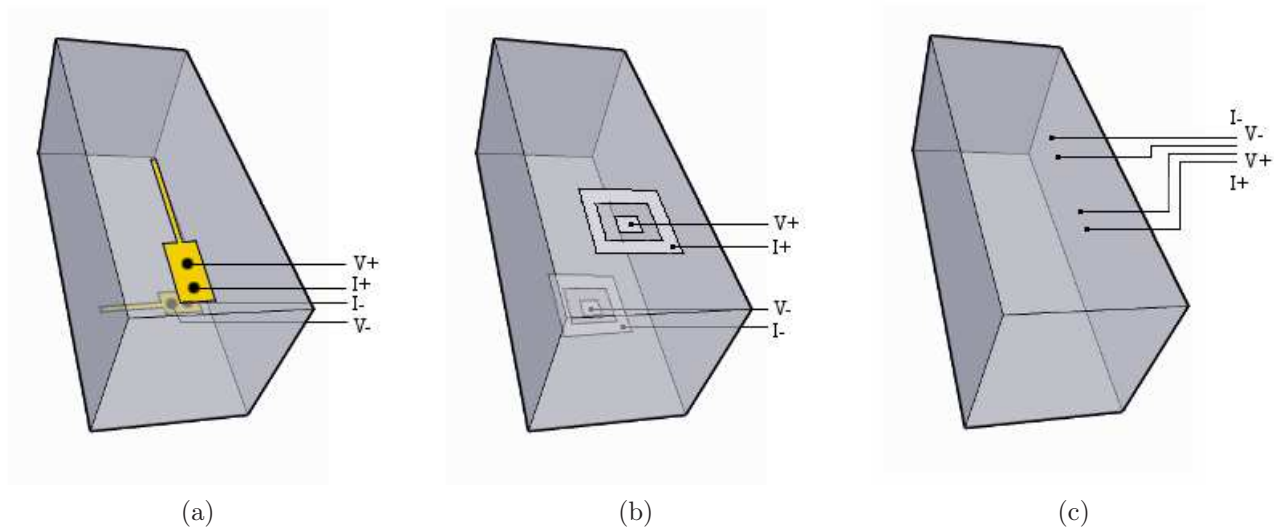


FIGURE 2.21 – Schéma des contacts en mode 4 points ((a) longitudinal par électrodes d'or, (b) longitudinal par électrodes en laque d'argent, (c) transverse par électrodes en laque d'argent)

2.5.1.2 Mesures locales

Current-Sensing AFM (CS-AFM)

Le current-sensing AFM consiste en la mesure de la conduction électrique entre la pointe et la platine de l'AFM en simultanée avec la mesure topographique (Fig. 2.22). Ceci permet une mesure locale de la résistance du matériau cartographié.

Les mesures ont été effectuées en collaboration avec CEA-IRAMIS-SPCSI (équipe de J. Cousty). L'AFM utilisé durant mes mesures est le même appareil que celui utilisé pour les mesures AFM classiques, et équipé avec un module « Resiscope » de Scientech [Houze 1996] permettant des mesures à température et pression ambiante. L'une des particularités de l'appareil utilisé est la présence d'un pré-amplifieur logarithmique pour des mesures à gain variable (bande passante

supérieure à 10 Hz) et une très large gamme dynamique de courant, de $10 \cdot 10^{-10}$ A à $10 \cdot 10^{-3}$ A (c'est-à-dire huit ordres de grandeur).

Le contact électrique de la pointe avec l'échantillon est réalisé par une couche conductrice en platine (Pt) de 70 nm recouvrant la pointe en silice. L'échantillon est contacté à la platine par une couche de laque d'argent sur toute sa surface opposée à la mesure.

La résolution de la mesure de courant peut être estimée en calculant l'aire de contact entre l'échantillon et la pointe par un calcul de résistance des matériaux. Selon la loi d'Hertz [Johnson 1985], appliquée dans le cas d'un contact sphère/plan avec des matériaux différents :

$$a = \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{F \cdot R_t}{E} \right)^{1/3} \quad (2.1)$$

a est le rayon de la zone de contact, F est la force appliquée par la pointe sur l'échantillon, R_t est le rayon de courbure de la pointe et E tel que :

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (2.2)$$

avec E_i et ν_i respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau.

La zone de contact des échantillons de matériau composite varie donc selon que la pointe contacte la matrice polymère ou les NTCs. Les dimensions théoriques de cette zone peuvent être calculées en prenant comme valeurs numériques $F = 20 \text{ nN}$, $R_t = 60 \text{ nm}$, $\nu_1 = \nu_2 = 0,33$, $E_{\text{pointe}} = 168 \text{ GPa}$, $E_{\text{nanotube}} = 1000 \text{ GPa}$ et $E_{\text{epoxy}} = 3,5 \text{ GPa}$. Le diamètre théorique de la zone de contact sur un nanotube est de 3,8 nm, c'est-à-dire une aire de 11 nm^2 (c'est-à-dire des dimensions strictement inférieures à celles des NTCs – voir Chapitre 3) et l'aire théorique de contact sur le polymère de 140 nm^2 .

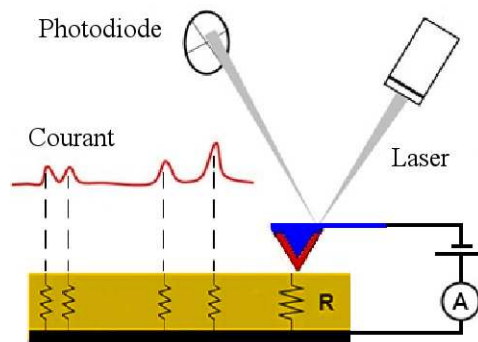


FIGURE 2.22 – Schéma de principe du Current-Sensing AFM

2.5.2 Mesures à basse température

Appareil de mesure des propriétés de magnéto-transport

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec CEA-IRAMIS-SPCSI (équipe de J.-B. Moussy), sur un appareil de la Société Quantum Design relié à une alimentation de la marque Keithley.

Cet appareil consiste en un porte-échantillon placé au bout d'une canne au centre d'un aimant longitudinal et refroidi à température contrôlée (Fig. 2.23). Le porte-échantillon est relié à un module de mesure de conductivité et permet de réaliser jusqu'à trois mesures 4 pointes en simultané. L'appareil permet de mesurer les conductances d'échantillons dans une gamme de courant de valeur absolue comprise entre $0.02 \mu\text{A}$ et 5 mA , dans un champ magnétique variant entre -7 et 7 T et dans une gamme de température entre $1,9$ et 400 K (par un refroidissement par double cryostat à l'hélium liquide et à l'azote liquide).

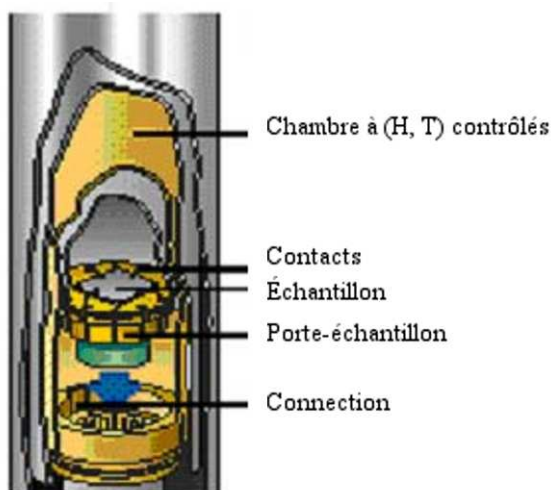


FIGURE 2.23 – Schéma de la vue éclatée de la chambre de mesure à basse température T et en champ magnétique H .

Élaboration et caractérisations physico-chimiques des matériaux composites

Sommaire

3.1 Synthèse, traitement thermique et caractérisation des NTCs alignés .	30
3.1.1 Paramètres de synthèse et de traitement thermique	30
3.1.2 Caractérisation des nanotubes verticalement alignés (VACNTs)	30
3.2 Élaboration et caractérisation du matériau composite	38
3.2.1 Homogénéité de répartition du polymère dans le composite	39
3.2.2 Alignement dans le composite	40
3.2.3 État de surface du composite	42
3.2.4 Densité surfacique en nanotubes	47
3.3 Discussion des résultats	50
3.4 Conclusion	55

Ce chapitre est dédié à l'élaboration et à la caractérisation du matériau composite. En effet, pour comprendre les propriétés électriques d'un matériau, il est essentiel de pouvoir préalablement comprendre et maîtriser ses caractéristiques physico-chimiques.

L'élaboration des échantillons suit quatre étapes : la synthèse, le traitement thermique par recuit, l'imprégnation par un polymère de type époxy, et le traitement de la surface dédiée au contact électrique. Le détail du procédé de fabrication est décrit dans le chapitre 2 (Sec. 2.1.1 et 2.2). Après chaque étape, le matériau est analysé, notamment par MEB, MET, AFM et CS-AFM (voir détail des techniques dans le chapitre 2, Sec. 2.3), permettant de caractériser qualitativement et quantitativement chaque échantillon utilisé.

Après avoir évalué les caractéristiques initiales des nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNTs), ce chapitre se concentre sur l'analyse du matériau composite afin de définir ses caractéristiques, en vue de son utilisation dans les mesures de transport électrique dans les deux derniers chapitres.

3.1 Synthèse, traitement thermique et caractérisation des NTCs alignés

3.1.1 Paramètres de synthèse et de traitement thermique

Pour sélectionner pour l'étude des échantillons de « tapis » de NTCs (c'est-à-dire de VACNTs de quelques millimètres de côté) similaires, ceux-ci sont issus de synthèses dont les conditions ont été prises identiques (chapitre. 2, Sec. 2.1.3) : précurseurs ferrocène dissout à 1,25% en masse dans du toluène avec de l'Argon choisi comme gaz porteur, synthèse à 800° durant 75 min et substrats de quartz de 15 mm par 15 mm, suivi par un traitement thermique à 2 000° sous atmosphère inerte d'argon (voir Sec. 2.2.1). Notamment, la durée de la synthèse est choisie telle que les tapis de NTCs aient une épaisseur approximant le millimètre ; le choix de cette valeur est issu d'un compromis entre la durée de synthèse, et l'épaisseur nécessaire pour l'étape d'amincissement.

De plus et toujours pour promouvoir leur similarité, les échantillons sélectionnés proviennent approximativement de la même position dans le réacteur de synthèse, au début de la zone isotherme. En effet, les caractéristiques des tapis de NTCs, telles que leur longueur ou leur propreté, varient en fonction de leur position dans le réacteur [Castro 2009]. Pour toutes les synthèses, les VACNTs utilisés pour l'élaboration des échantillons ont vu leur croissance se faire sur des substrats de quartz plans, afin d'obtenir de larges tapis de NTCs sans courbure. Trois tapis de NTCs utilisés durant les mesures électriques font exception : « PE11E » (chapitres 4 et 5) a été synthétisé directement sur la paroi du réacteur, « GI114-2-7 » et « GI114-2-8 » (chapitre 4) n'ont pas subi de traitement thermique.

Dans ce chapitre, je présente en particulier une synthèse représentative « GI115 » afin d'illustrer les caractéristiques physico-chimiques des échantillons utilisés pour les mesures électriques des chapitres 4 et 5.

3.1.2 Caractérisation des nanotubes verticalement alignés (VACNTs)

3.1.2.1 Propreté et longueur des VACNTs

La propreté des VACNTs est définie par la présence éventuelle de carbone amorphe ou de catalyseur résiduel, notamment répartis à l'extérieur des NTCs.

L'observation de ces VACNTs par MEB (Fig. 3.1, 3.2, 3.3) permet de distinguer trois zones principales, réparties sur l'épaisseur des tapis : le cœur, le sommet et la base.

Le cœur du tapis représente la plus grande partie des VACNTs et présente une bonne propreté (Fig 3.1b, 3.1c et 3.1d) : on observe très peu de particules sur la surface des NTCs, qu'elles soient de carbone ou métalliques enrobées de carbone, et cette surface apparaît lisse et régulière.

La face supérieure du tapis de NTCs (Fig. 3.2, haut de la Fig. 3.1a) présente quant à elle des NTCs avec une propreté très détériorée par rapport au cœur du tapis. On voit en effet que les NTCs sont recouverts par une couche de carbone amorphe, et présente de nombreuses nano-particules de carbone amorphe, et de nano-particules métalliques encapsulées dans une couche de carbone. L'épaisseur de cette zone que l'on reconnaît par son fort enchevêtrement est en moyenne de quelques dizaines de microns ; la propreté des VACNTs s'améliore graduellement du haut vers le bas du tapis, la couche de carbone amorphe disparaissant et le nombre de nano-particules décroissant, tel que l'on observe dans le cœur des VACNTs.

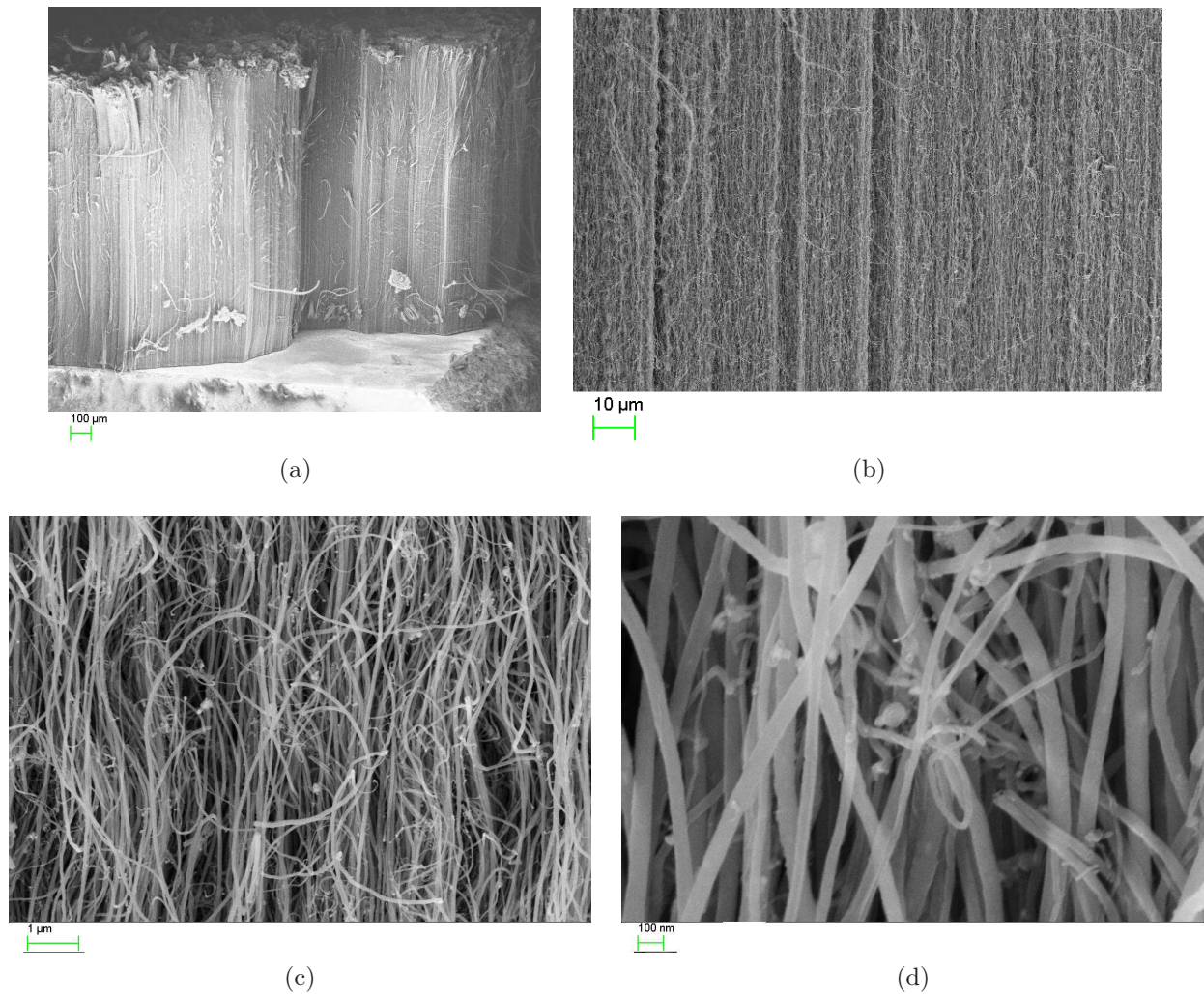


FIGURE 3.1 – Nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNT) observés par MEB ((a) vue générale du tapis de VACNT sur un substrat de quartz ; (b) à (d) grossissement progressif d’une zone au cœur du tapis).

La base du tapis (Fig. 3.3) est de propreté similaire au cœur du tapis. Les NTCs durant et après la synthèse sont liés au substrat par des particules catalytiques à base de fer [Pinault 2005b], qui peuvent subsister ou non après extraction du tapis de son substrat. Notons que la procédure de cette séparation des VACNTs, réalisée par une lame de rasoir, conduit à une légère modification de l’arrangement des NTCs (Fig. 3.3b), les nanotubes à la base du tapis étant couchés dans une même direction.

La longueur des NTCs est assimilable à la hauteur des tapis de VACNTs, ceux-ci étant constitués de nanotubes continus, rectilignes à l’échelle macroscopique et alignés verticalement (voir Ch. 2, Sec. 2.1.1). Cette hauteur est estimée par mesure de l’épaisseur moyenne du tapis en MEB (Fig. 3.1a).

La longueur des NTCs est approximativement constante sur un même échantillon (carrés de 15 mm de côté : voir la Sec. 2.1.3). Les VACNTs utilisés pour la fabrication des échantillons de matériau composite ont une longueur de NTCs entre 1 et 2 mm (en particulier, 1,45 mm pour le tapis Fig. 3.1a).

Les observations MEB des VACNTs recuits à haute température ne montrent pas de chan-

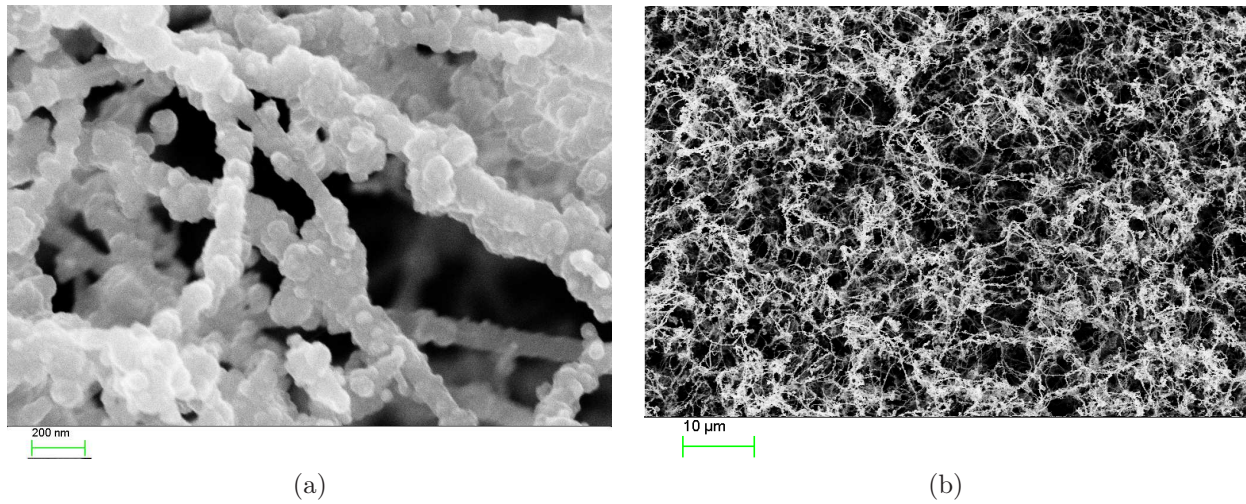


FIGURE 3.2 – Vue azimuthale des VACNTs.

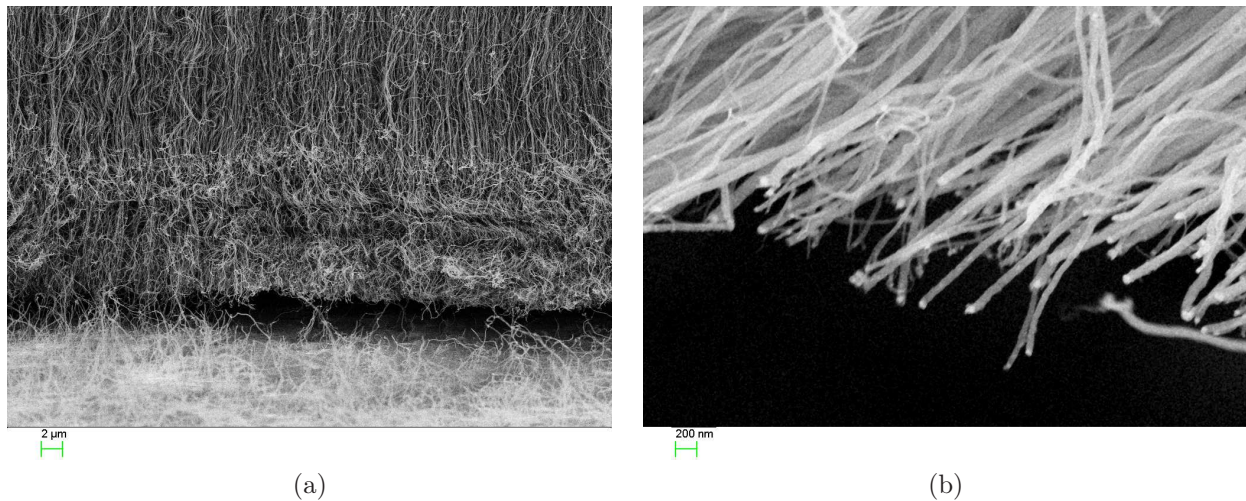


FIGURE 3.3 – Base des VACNTs ((a) VACNTs sur substrat de quartz, (b) VACNTs après avoir retiré le substrat).

gements significatifs causés par le traitement thermique. Il semble cependant que la quantité des quelques nano-particules précédemment observées dans le cœur et la zone de transition entre le cœur et le sommet des tapis diminue.

3.1.2.2 Morphologie et diamètre des NTCs bruts de synthèse et recuits

L'observation MET (Fig. 3.4a) des NTCs, issus des VACNTs après dispersion (voir chapitre 2, Sec. 2.3), montre clairement leur morphologie tubulaire. Elle permet aussi de mesurer les diamètres internes et externes des NTCs, ainsi que la présence de particules à base de fer à l'intérieur des NTCs ; ces dernières proviennent du mode de croissance des NTCs (approvisionnement en continu du catalyseur [Pinault 2004]).

Les NTCs montrent une dispersion de diamètres internes et externes, dont on peut obtenir la distribution par une mesure statistique sur plus d'une centaine de NTCs (Fig. 3.5) ; les diamètres sur un même NTC varient peu, et ces variations tendent à garder une épaisseur des parois des nanotubes constante. Les valeurs des diamètres internes et externes suivent une distribution quasi-monomodale : Les diamètres externes varient entre quelques nanomètres et une centaine de nanomètres (Fig. 3.5b), avec une valeur moyenne pour l'échantillon représen-

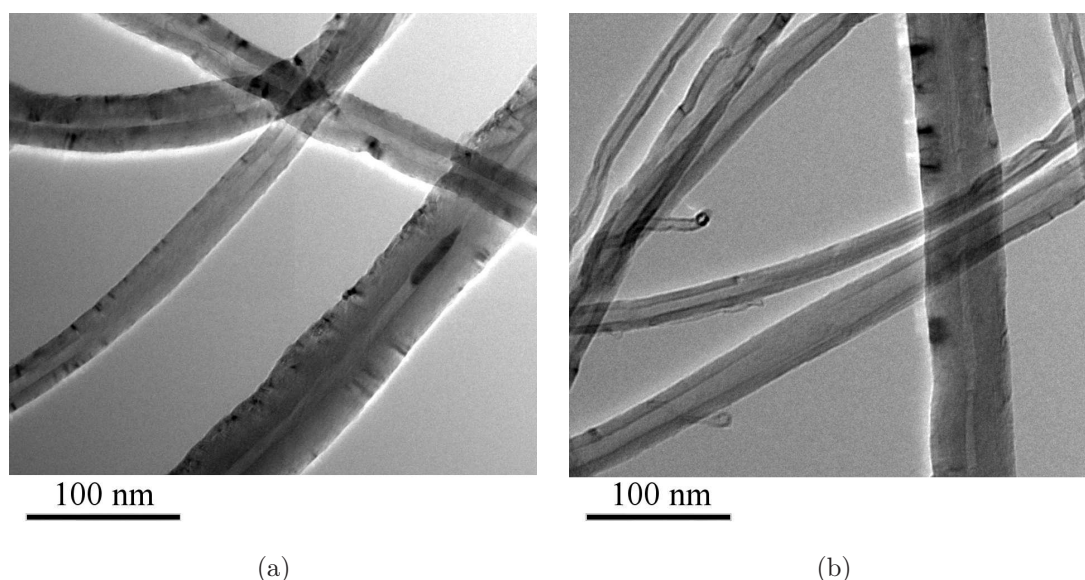


FIGURE 3.4 – Observation MET des NTCs dispersés dans l'éthanol ((a) brut, (b) recuit)

tatif d'environ 53 nm ; les diamètres internes varient entre un et une vingtaine de nanomètres (Fig. 3.5a), avec une valeur moyenne d'environ 8 nm.

Le traitement thermique des VACNTs montre (Fig. 3.4b) tout d'abord la disparition des particules incluses dans le cœur central des NTCs (ceci est confirmé par les mesures par DRX – Fig. 3.8 – et a été précédemment reporté par M. Pinault et al. [Pinault 2004]). De plus, l'épaisseur des parois des NTCs est légèrement plus régulière, et les limites du cœur central sont mieux définies. L'effet sur les distributions de diamètres (Fig. 3.5c, 3.5d) est une tendance à globalement diminuer la valeur des diamètres mesurés, notamment pour la gamme des petits diamètres Fig. 3.5e, 3.5f), alors que les plus larges NTCs voient leur diamètre légèrement augmenter. La variation des diamètres est faible (quelques nanomètres), mais est observée sur tous les tapis de VACNTs. Ceci se traduit par une distribution plus « aplatie » et légèrement plus large après le traitement thermique par recuit (Fig. 3.5c, 3.5d) ; les valeurs moyennes des diamètres internes et externes de l'échantillon représentatif sont alors d'environ 7 nm et 48 nm respectivement, c'est-à-dire légèrement plus faibles que pour les NTCs non recuits.

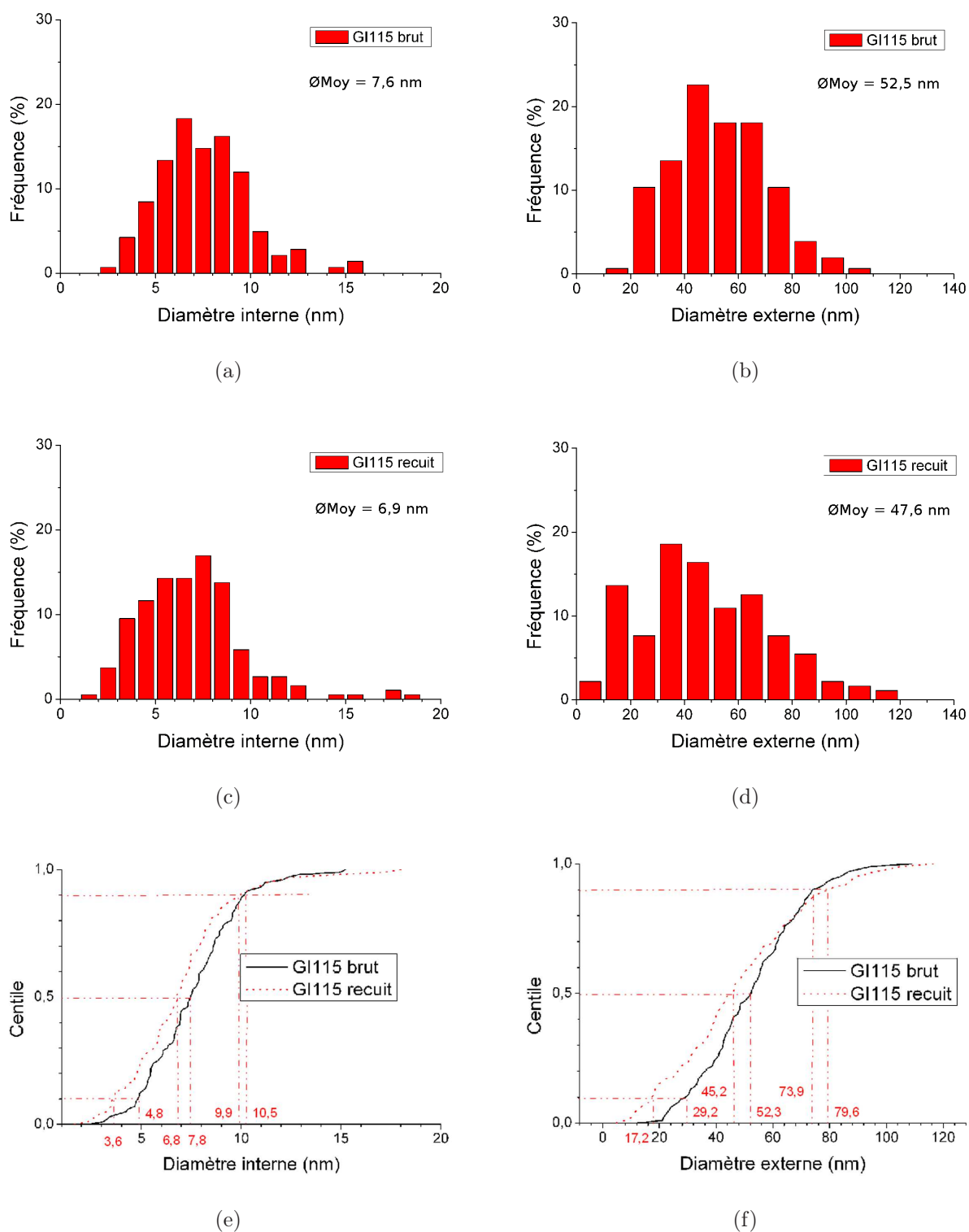


FIGURE 3.5 – Distribution des diamètres des NTCs de la synthèse GI115 ((a) diamètres internes des NTCs bruts ; (b) diamètres externes des NTCs bruts ; (c) diamètres internes des NTCs recuits ; (d) diamètres externes des NTCs recuits ; (e) distributions cumulées des diamètres internes ; (f) distributions cumulées des diamètres externes). Le nombre de diamètres mesurés pour construire les diagrammes (a) à (d) est respectivement 142, 155, 189 et 183.

3.1.2.3 Alignement des NTCs

L'alignement des NTCs est une des caractéristiques les plus remarquables des VACNTs, qui est qualifié par une simple observation MEB (Fig.3.1) mais qu'il est nécessaire de quantifier, notamment à l'aide de mesures en Diffraction aux Rayons X (DRX) par transmission.

Caractérisation qualitative de l'alignement

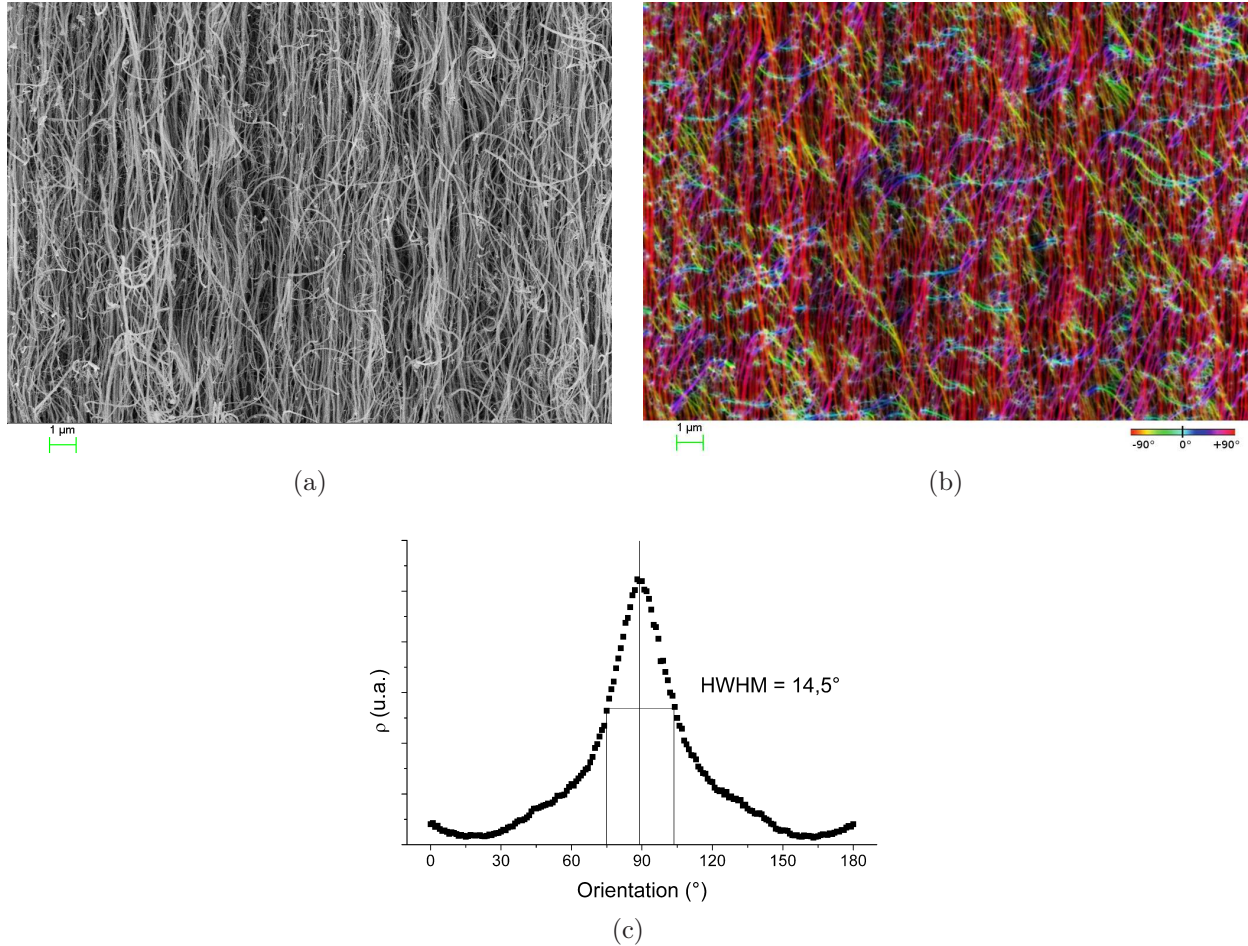


FIGURE 3.6 – Distribution de l'orientation des NTCs bruts de la synthèse caractéristique GI115, mesurée sur une image MEB ((a) tapis de NTCs bruts ; (b) même image avec l'orientation codée par couleurs (voir l'échelle) ; (c) courbe de distribution correspondante et demi-largeur à mi-hauteur (HWHM)).

L'observation macroscopique par MEB montre que les NTCs possèdent une direction de croissance privilégiée perpendiculaire au substrat. Cela se manifeste par un alignement général sur toute la longueur des nanotubes (Fig.3.1b – les quelques brins désalignés sont causés par la section mécanique de la tranche des tapis pour l'observation de leur intérieur). Cependant, une observation à plus fort grandissement (Fig.3.1c, 3.6a) montre que cet alignement vertical n'est pas parfait. Ceci est mis en évidence par l'utilisation d'un traitement d'image [Rezakhaniha 2011] qui fait correspondre une couleur à l'orientation de chaque NTC (Fig.3.6b). Ce module développé par R. Rezakhaniha et al. consiste en un calcul matriciel d'un tenseur de structure pour chaque pixel de l'image, permettant d'obtenir pour chaque pixel son orientation relative et ses propriétés isotropes. À partir de ces données, on peut tracer une

distribution de l'orientation des points de l'images pondérée par les propriétés d'isotropies, les structures plus anisotropes ayant plus de poids que les zones isotropes.

On observe alors une distribution de l'orientation des NTCs (Fig. 3.6c), centrée sur la direction verticale, mais ayant une largeur non nulle. Comme décrit dans le chapitre précédant pour les distributions issues des diffractogrammes de DRX (chapitre 2, Sec. 2.3), cela représente une direction principale d'alignement des NTCs selon la verticale, et un degré d'orientation autour de cette direction non nul : des nanotubes présentent des orientations qui diffèrent de l'orientation verticale observée macroscopiquement. On note ainsi la présence de nanotubes parcourant le tapis transversalement (en bleu clair sur l'image). Il est cependant difficile de déterminer si ces nanotubes sont ainsi organisés pendant la synthèse, ou si c'est le procédé de section mécanique, utilisé pour observer l'intérieur du tapis avec le MEB, qui en est la cause. Ces nanotubes transverses restent cependant en nombre limité devant ceux dont l'orientation approche la direction d'alignement. La demi-largeur à mi-hauteur (HWHM – Half Width at Half Maximum), et donc le degré d'orientation, est de $14,5^\circ$.

Ensuite, on observe que les NTCs ne sont pas parfaitement rectilignes, mais ondulent autour de leur direction principale d'alignement. Cette ondulation est généralement assez faible (Fig. 3.6b), mais peut être plus importante, en particulier dans quelques zones vers le haut du tapis de NTCs (Fig. 3.7) où les NTCs sont moins bien organisés, conséquence directe du mécanisme de croissance [Pinault 2005c]. Cette ondulation prend une forme sinusoïdale de période de quelques microns, ce qui est suffisamment grand pour que la variation locale de l'orientation des NTCs soit mesurée dans la Fig. 3.6c ; cette mesure de l'alignement présente donc une légère incertitude, et va sous-estimer la qualité de l'alignement.

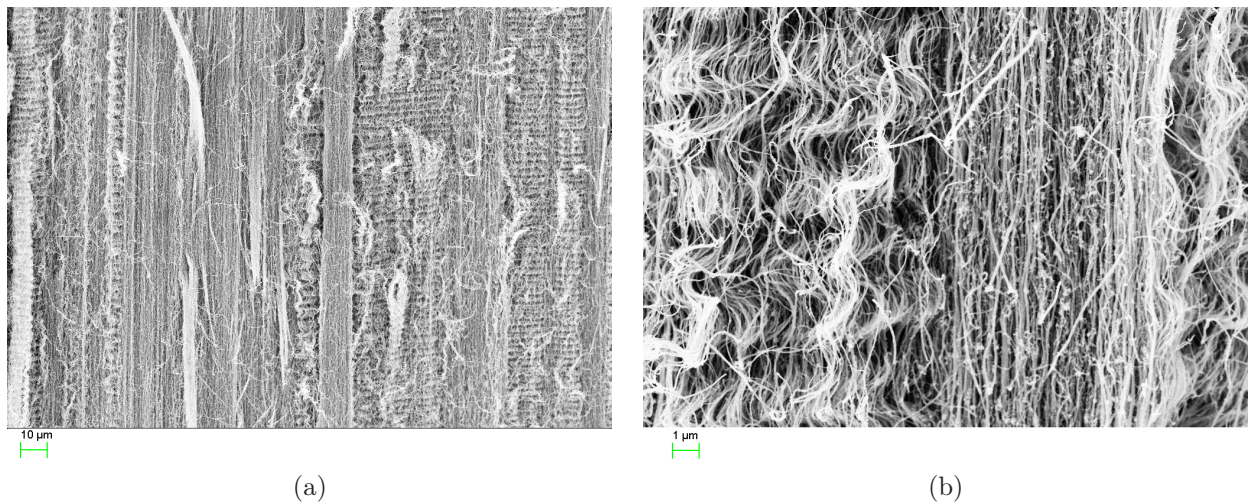


FIGURE 3.7 – Haut du tapis de NTCs avec des zones de nanotubes plus ondulées que d'autres.

Enfin, on remarque les cas particuliers du sommet, où les NTCs sont très enchevêtrés (Fig. 3.2), et de la base (Fig. 3.3) des tapis. Dans le premier cas, l'enchevêtrement des NTCs crée une perte de l'alignement. Dans le second cas, la section mécanique de la tranche des échantillons perturbe les NTCs en forçant une orientation inclinée par rapport à l'alignement macroscopique (Fig. 3.3b). De plus, l'extrémité inférieure des NTCs – qui correspond à la fin de la croissance – est plus désorganisée dans certains tapis (Fig. 3.3a) ; ceci est probablement lié à des variations de conditions de synthèse, telles qu'une croissance continuant sur quelques microns lors de la phase de refroidissement.

De ces observations, on conclut donc que la zone de l'échantillon où les NTCs sont les plus alignés est la zone centrale du cœur des tapis de VACNTs, dont l'estimation du degré d'alignement est d'environ $\pm 15^\circ$ par rapport à la direction normale au plan du substrat.

Caractérisation quantitative de l'alignement

Les mesures par DRX en transmission permettent d'obtenir la direction principale d'alignement des NTCs ainsi que leur degré d'orientation, sans avoir à perturber le tapis lors de la manipulation de l'échantillon mesuré. Deux séries de mesures ont été effectuées, avec des faisceaux de rayons X perpendiculaires à l'axe des NTCs et de tailles différentes. La première série de mesure a été faite avec un faisceau de taille millimétrique, donnant une valeur générale sur l'échantillon mesuré (Fig. 3.8), la seconde série de mesure a été faite avec un faisceau de taille 20 μm , permettant d'effectuer plusieurs mesures le long de la hauteur d'un même tapis (Fig. 3.9).

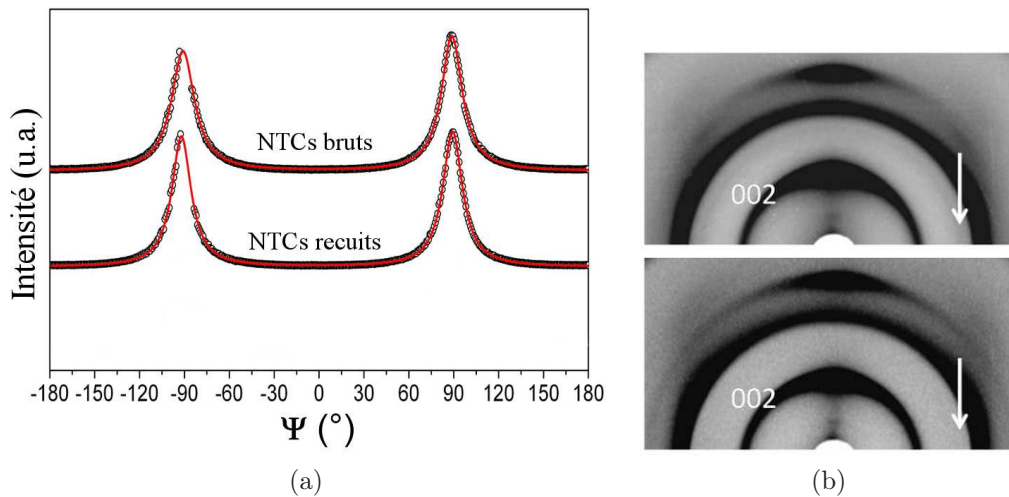


FIGURE 3.8 – Mesures de diffractions par faisceau millimétrique de rayons X perpendiculaires à l'axe des VACNTs bruts et recuits ((a) variation de l'intensité de l'anneau de diffraction (002) en fonction de l'angle sur le diffractogramme ; (b) diffractogrammes des VACNTs bruts (en haut) et recuits (en bas) – flèche : phase de fer légèrement visibles sur les VACNTs bruts et qui disparaît complètement sur les VACNTs recuits)

Les diffractogrammes (Fig. 3.8b) obtenus à partir des tapis de NTCs bruts de synthèse et après recuits sont très similaires. Tous deux présentent un anneau de diffraction associé aux plans cristallins (002) du carbone et dont la distribution angulaire est non uniforme, et donc que les NTCs suivent une distribution d'angle elle aussi non uniforme. Le graphique de l'intensité de l'anneau de diffraction en fonction de l'angle (Fig. 3.8a) indique qu'une direction est privilégiée et correspond à la direction principale d'alignement des NTCs (pics clairement définis autour de $+90^\circ$ et -90° sur le graphique). La valeur de la demi-largeur à mi-hauteur mesurée sur ces pics (HWHM) indique le degré d'orientation (et donc d'alignement) des NTCs (chapitre 2, Sec. 2.3) ; ici de $\pm 7^\circ$ (NTCs bruts et recuits). On remarque que cette valeur est inférieure à la valeur obtenue sur les images par MEB.

De plus, on remarque que le diffractogramme des VACNTs bruts montre un très léger anneau de diffraction correspondant au fer, qui correspond aux nano-particules métalliques observées

par MEB et par MET. Cet anneau de diffraction disparaît complètement après le traitement thermique.

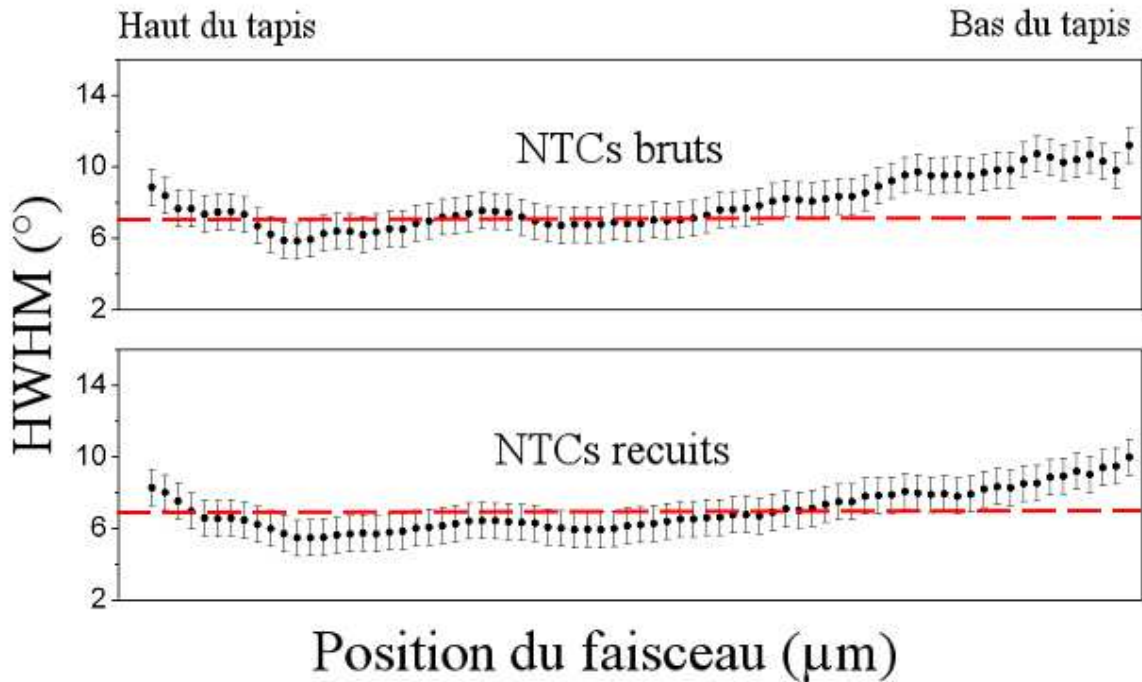


FIGURE 3.9 – Orientation des nanotubes le long de l'épaisseur des VACNTs (ligne moyenne à $\pm 7^\circ$ (espace réel) par rapport à la direction normale au plan du substrat)

Les mesures du degré d'alignement en fonction de la hauteur du tapis (Fig. 3.9) montrent qu'il varie peu sur tout le cœur du tapis. On remarque cependant que le haut et le bas des VACNTs ont un degré d'alignement dégradé par rapport au cœur, ce qui rejoint ce qui a été vu par MEB quant au sommet (Fig. 3.2), dans certaines zones du haut (Fig. 3.7) et au bas (Fig. 3.3) des tapis.

En conclusion, le degré d'alignement des NTCs n'est pas modifié par le traitement thermique à haute température, et a une valeur de $\pm 7^\circ$ par rapport à la direction normale au plan du substrat, ce qui témoigne d'un très bon alignement, en particulier du cœur du tapis de VACNTs [Pichot 2004].

3.2 Élaboration et caractérisation du matériau composite

Les échantillons de matériau composite (Fig. 3.10) sont constitués d'un tapis de NTCs imprégné de polymère selon le protocole reporté au chapitre 2, Sec. 2.2, et entouré par un excès de polymère seul (voir protocole de fabrication dans la Sec. 2.2). Le polissage permet de retirer l'excès de polymère et de retirer la base et le sommet du tapis, afin de ne conserver que la zone correspondant au cœur des VACNTs (Fig. 3.10, à droite), c'est-à-dire la zone où l'alignement des NTCs est le meilleur. L'épaisseur des échantillons, à savoir la longueur des NTCs, est comprise entre environ 300 μm et 1 mm selon les échantillons (voir Annexe A).



FIGURE 3.10 – VACNTs imprégnés dans le polymère (gauche : avant polissage ; droite : après polissage).

3.2.1 Homogénéité de répartition du polymère dans le composite

Pour confirmer que l'espace entre les NTCs est comblé, de bas en haut du tapis et de manière homogène, deux types de vues en coupe ont été réalisés : la première par fracture à froid (azote liquide) du matériau composite (Fig 3.11a), la seconde par polissage de la tranche du matériau composite (Fig 3.11b). Dans les deux types d'observation par MEB, on observe que les ondulations de NTCs autour de la direction d'orientation les conduisent à se rapprocher et à s'éloigner les uns des autres, formant des nœuds de regroupement et des zones avec peu de NTCs. Là où les nanotubes sont éloignés les uns des autres, l'espace inter-tube est rempli par le polymère ; on observe quelques porosités dans l'observation de la section cryo-fracturée (Fig 3.11a), mais qui semblent prévenir de la fracture et non de la fabrication du matériau. Là où les NTCs se rapprochent en groupe de deux ou plus, il est difficile de distinguer si l'espace inter-tube est rempli par le polymère ou si les parois des NTCs sont en contact les uns avec les autres.

Cette observation est valable sur toute l'épaisseur du tapis, le polymère infiltrant les VACNTs jusqu'au cœur.

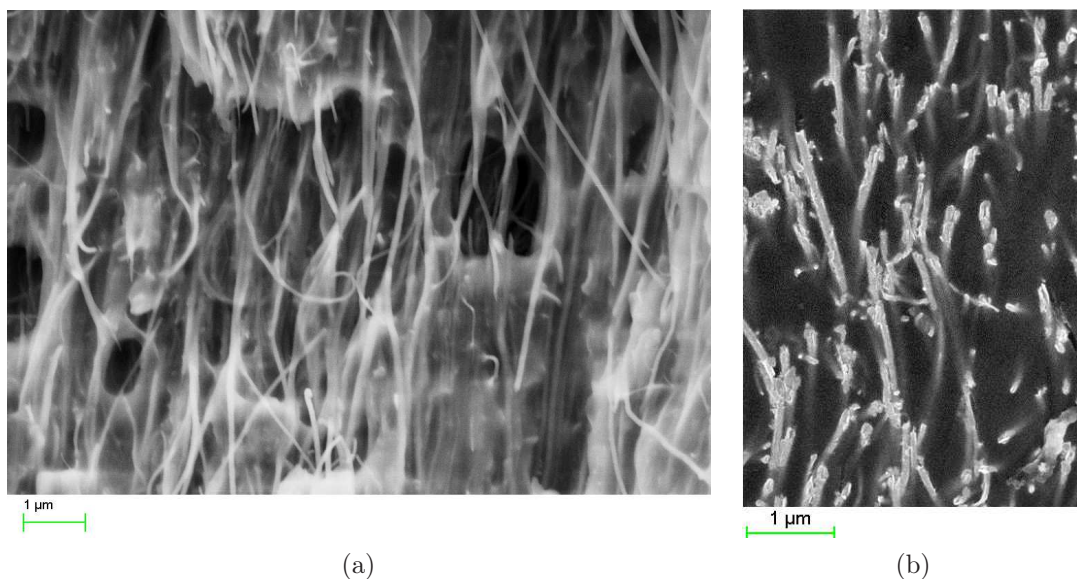


FIGURE 3.11 – Vue de la section du matériau composite ((a) échantillon cryo-fracturé ; (b) échantillon poli). Notons que les porosités observées sur le faciès issu de la cryofracture ne sont plus apparentes sur le faciès poli, et sont probablement causées par la fracture.

De plus, les VACNTs observés sur les vues en coupe du matériau composite ne montrent pas une différence qualitative dans l'alignement des NTCs entre avant et après l'imprégnation par le polymère (Fig. 3.12). On retrouve l'alignement général perpendiculairement aux faces supérieures et inférieures du tapis, avec une légère ondulation, telle qu'observée sur les tapis de VACNTs bruts et recuits. La valeur estimée du degré d'alignement de $\pm 14,5^\circ$ par rapport à la direction normale au plan du substrat, ce qui est la même valeur de celle estimée avec les observations MEB pour les VACNTs non imprégnés.

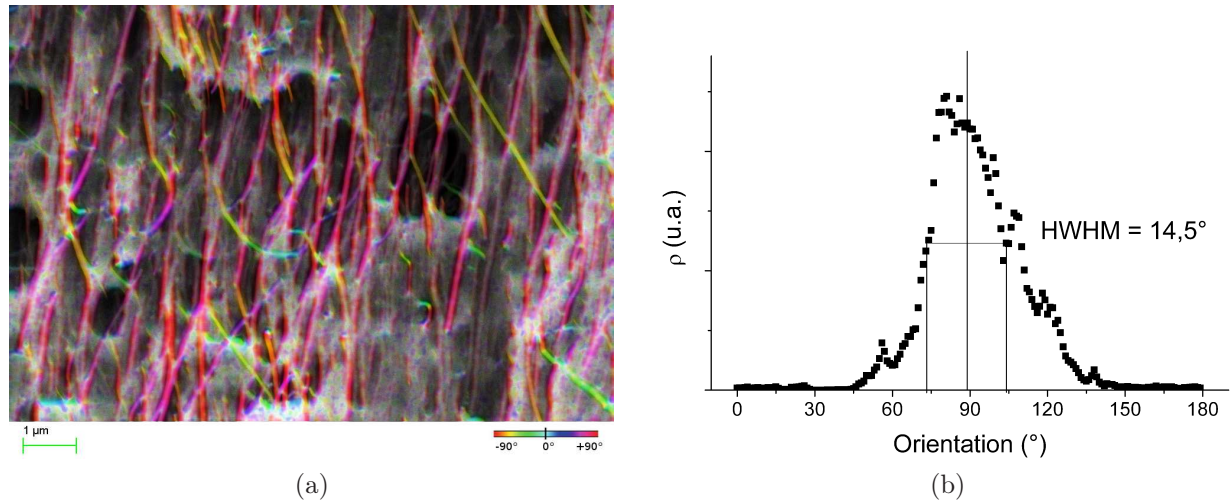


FIGURE 3.12 – Distribution de l'orientation des NTCs de la Fig. 3.11a ((a) image avec l'orientation codée par couleurs (voir l'échelle) ; (b) courbe de distribution correspondante et demi-largeur à mi-hauteur (HWHM)).

3.2.2 Alignement dans le composite

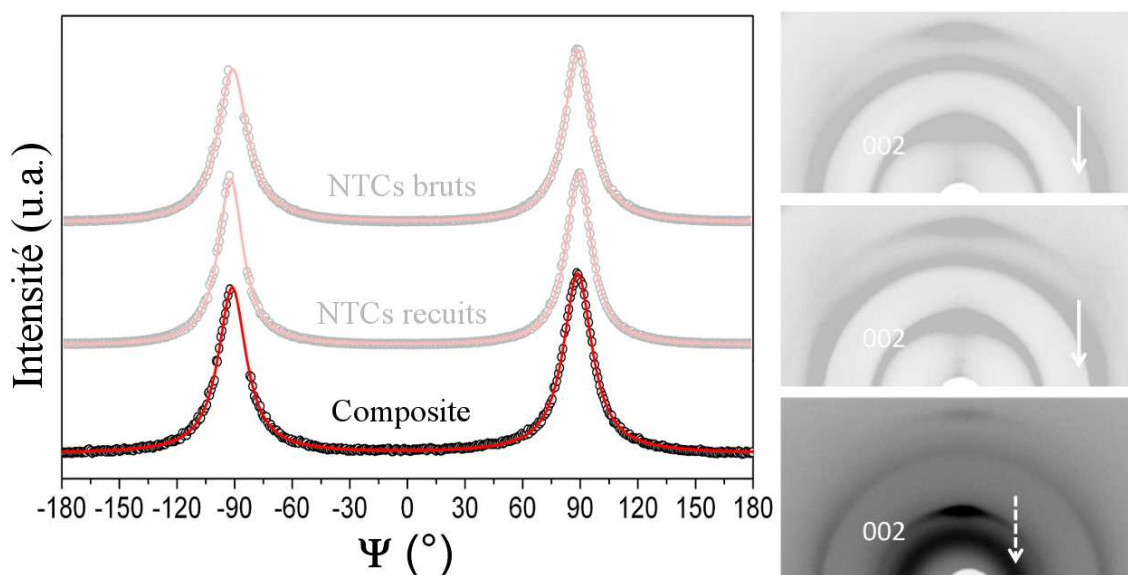


FIGURE 3.13 – Variation de l'intensité du pic de diffraction (002) et diffractogramme correspondant pour le matériau composite, et comparaison avec les mesures des VACNTs seuls (Fig. 3.8) – (flèche blanche en pointillés : polymère).

L'analyse quantitative par DRX est réalisée sur le matériau composite de la même manière qu'avec les VACNTs seuls (Fig. 3.13, 3.14), et sur le même tapis de NTCs, après son imprégnation. Notons que l'échantillon de matériau composite utilisé pour cette analyse n'a pas été poli jusqu'au cœur des tapis de VACNTs (contrairement à ceux utilisés dans les chapitres suivants pour les mesures électriques), et donc contient encore le sommet et la base des tapis – afin de le comparer en entier par rapport aux mesures effectuées avant son imprégnation.

On observe un diagramme de diffraction qui diffère de celui des VACNTs seuls, le signal causé par le polymère (flèche en pointillée) rendant le pic de diffraction (002) moins apparent. Ce dernier montre une forme anisotrope similaire à celle détectée dans les VACNTs non imprégnés, ce qui est confirmé par une courbe de l'intensité du pic de diffraction en fonction de l'angle du signal très similaire à celles obtenues pour les VACNTs bruts et recuits, avec une direction principale d'alignement verticale, et un degré d'alignement de $\pm 7^\circ$. Cette valeur est donc similaire à celle obtenue dans le cas des VACNTs bruts et recuits, attestant d'une conservation de l'alignement global lors de la procédure d'imprégnation du polymère.

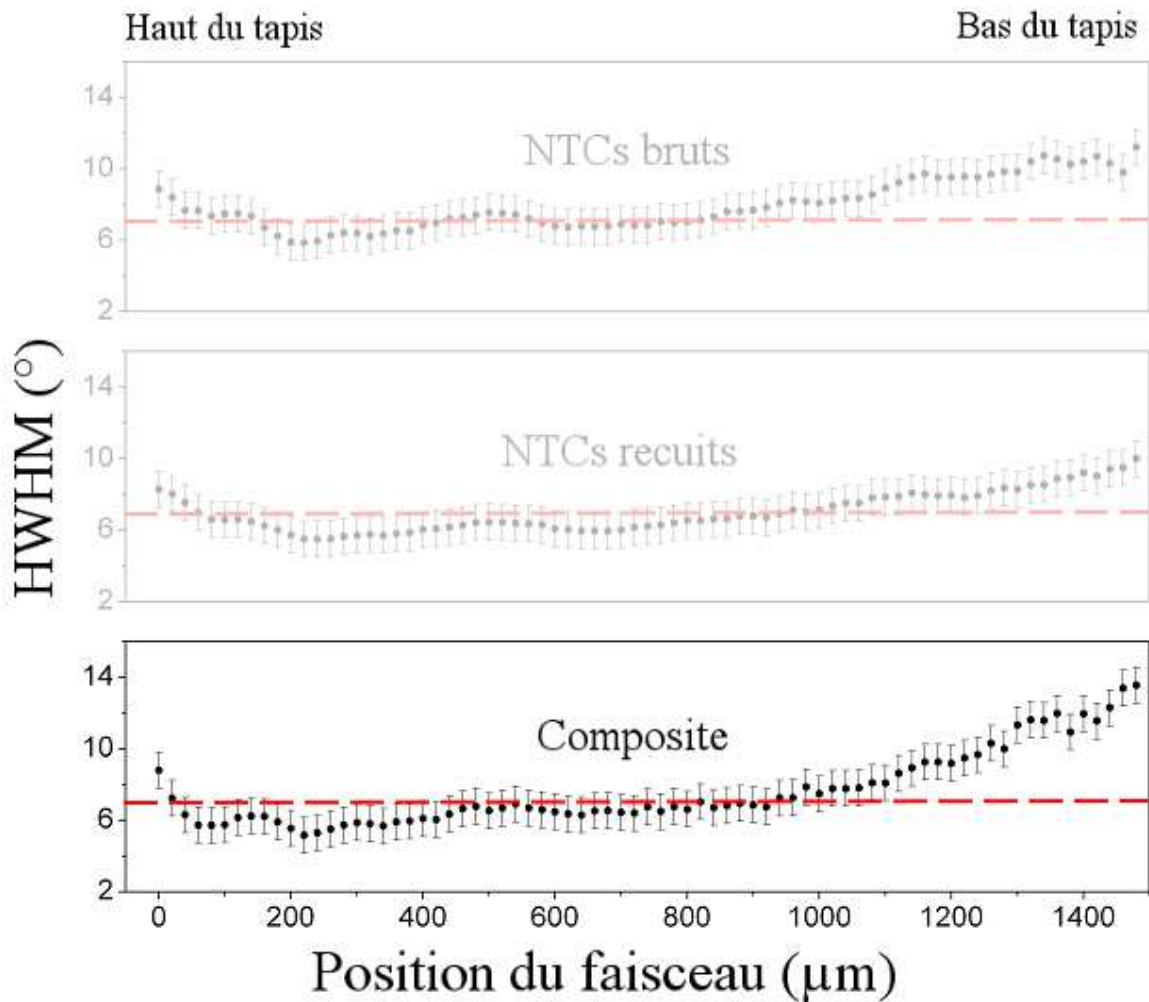


FIGURE 3.14 – Orientation des nanotubes le long de l'épaisseur du matériau composite, et comparaison avec les mesures des VACNTs seuls (Fig. 3.9) – (ligne moyenne à 7° (espace réel)).

La variation du degré d'alignement en fonction de la hauteur du tapis (Fig. 3.14) est similaire

à celle observée pour les VACNTs bruts et recuits. La principale différence consiste en un degré d'alignement observé aux extrémités supérieures et inférieures du tapis légèrement plus élevé par rapport aux VACNTs bruts et recuits, ce qui suggère une modification plus importante de l'arrangement des NTCs par le procédé d'imprégnation dans les zones où les NTCs sont les moins bien organisés. Toutefois, au cœur du tapis le degré d'alignement par rapport à la normal au substrat reste très proche après imprégnation, mettant ainsi en évidence une conservation de l'alignement des NTCs après imprégnation dans les zones où l'alignement est le meilleur.

3.2.3 État de surface du composite

Le polissage des échantillons (Fig. 3.10) se fait sur les faces perpendiculaires à l'axe d'alignement des NTCs, et élimine le matériau jusqu'à atteindre le cœur des VACNTs imprégnés dans le polymère. La surface des échantillons présente des NTCs qui émergent du polymère (Fig. 3.15), et l'étude de l'état de surface permet de caractériser comment les NTCs émergent – et ainsi à quel point ils seront accessibles pour un contact lors des mesures électriques.

Observations en MEB

L'observation qualitative de la surface du matériau composite se fait par MEB (Fig. 3.15a, 3.15b). Les images mettent en évidence une surface hétérogène, avec les NTCs en clair, et le polymère en sombre. Vu de dessus (Fig. 3.15a), les NTCs apparaissent comme des disques ou des anneaux (certains sont incomplets), qui représentent la section des NTCs qui émergent plus ou moins de la surface du polymère. Ces NTCs n'étant pas tous parfaitement verticaux, on peut distinguer la paroi externe des nanotubes qui prolonge l'extrémité visible des NTCs. En vue inclinée (Fig. 3.15b), les nanotubes apparaissent comme effleurant plus ou moins la surface du polymère, qui forme un ménisque sur les parois externes des NTCs. Notons que le polymère à proximité des NTCs montre un signal diffus, permettant de distinguer les nanotubes au travers du polymère si la couche de celui-ci est suffisamment fine. De plus, le polymère peut se charger en électrons de par son caractère isolant, ce qui limite la résolution de l'image. Aussi, de par la faible hauteur d'émergence, le ménisque formé par le polymère et la difficulté de distinguer les épaisseurs fines de polymère sur les NTCs, il est difficile de se prononcer sur l'existence ou non d'une couche de polymère résiduelle, notamment sur les NTCs effleurant la surface du polymère.

Les NTCs ne sont pas uniformément répartis sur la surface, et forment des regroupements de NTCs très proches, espacés par des zones exemptes de nanotubes. Cependant, des observations à plus faible grandissement montrent que cette répartition non uniforme est homogène sur la surface, avec des zones en creux vides de NTCs telles qu'observées sur les Fig. 3.15a et 3.15b existant ponctuellement sur toute la surface.

La surface du polymère est à une hauteur similaire le long de la surface du matériau composite, mais est accidentée de par la présence de nombreux ménisques autour des NTCs.

L'effet du traitement de la surface du matériau composite par gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching – RIE – voir chapitre 2, Sec. 2.4.3) est visible aussi bien sur les images en vue de dessus qu'en vue inclinée. La partie des NTCs émergeant du polymère apparaît plus longue (Fig. 3.15d, 3.15f), et de manière d'autant plus importante que la durée de traitement

est longue. Ainsi, les NTCs sont nettoyés de tout polymère résiduel, à la fois sur leur section qu'autour de leur paroi latérale. La surface du polymère semble avoir un niveau plus uniforme, toujours avec un ménisque autour des NTCs. De plus, la différence de hauteur entre le haut du ménisque et les extrémités des nanotubes est nette, les NTCs n'effleurent plus la surface du polymère mais émergent clairement. Les nanotubes sont toujours répartis sur la surface en groupe de nanotubes rapprochés (et donc leur alignement n'est pas modifié par le traitement de surface) ; le regroupement est plus accentué sur la surface du matériau composite traitée 5 min par RIE (Fig. 3.15e, 3.15f). Cependant, l'augmentation de l'effet de regroupement observé dans ces images est causée par le MEB. On ne peut pas se prononcer sur l'effet du traitement sur les NTCs eux-mêmes, la définition du MEB étant insuffisante.

Observations en AFM

Les observations MEB ne sont pas adaptées pour quantifier l'état de la surface, car on ne peut pas incliner suffisamment la surface pour étudier les variations de hauteurs – en effet le polymère en excès entourant le matériau composite (Fig. 3.10) empêche d'approcher la source du faisceau d'électron suffisamment pour observer le matériau perpendiculairement à la surface. On utilise alors un microscope à force atomique (AFM – Fig. 3.16 – voir chapitre 2, Sec. 2.3.2). L'image obtenue montre la topographie de la surface (Fig. 3.16a, 3.16b), où des pics de rugosité sont répartis de manière non uniforme – les pics ont tendance à se regrouper, tandis que certaines zones de la surface possèdent une faible quantité de pics : ceci correspond bien à ce qui est observé par MEB.

La mesure de la distribution de la hauteur des pics (Fig. 3.17a) montre une hauteur moyenne d'une cinquantaine de nanomètres. On obtient aussi une valeur de rugosité arithmétique $R_a = 12$ nm, ce qui correspond à une surface très lisse d'un point de vue macroscopique, cohérent avec le polissage très fin effectué et l'aspect de la surface observée par MEB.

La rugosité arithmétique (écart moyen par rapport à la ligne moyenne de la rugosité) est définie [GST 2001] comme :

$$R_a = \frac{1}{L_r} \int_0^{L_r} |z(x)| dx \quad (3.1)$$

avec L_r la longueur d'évaluation du profil, z la hauteur et x la position horizontale sur le profil.

Après un traitement de la surface du matériau composite par RIE, on observe dans un premier temps (Fig. 3.16c, 3.16d) des pics plus massifs et avec une plus grande hauteur – confirmé par une distribution des hauteurs (Fig. 3.17b) qui se décale vers les plus grandes hauteurs – puis, pour un temps de traitement plus long (Fig. 3.16e, 3.16f) l'apparence de la surface change sous la forme d'un réseau de pics en « plateau » avec un sommet irrégulier et entourant des « vallées » aplaties et avec peu de pics. Ceci montre la limite de résolution de l'AFM qui ne distingue pas les NTCs comme le fait l'observation MEB. La distribution des hauteurs (Fig. 3.17c) montre une hauteur moyenne encore augmentée – on remarque que la variation de la hauteur moyenne en fonction du temps de traitement est approximativement linéaire.

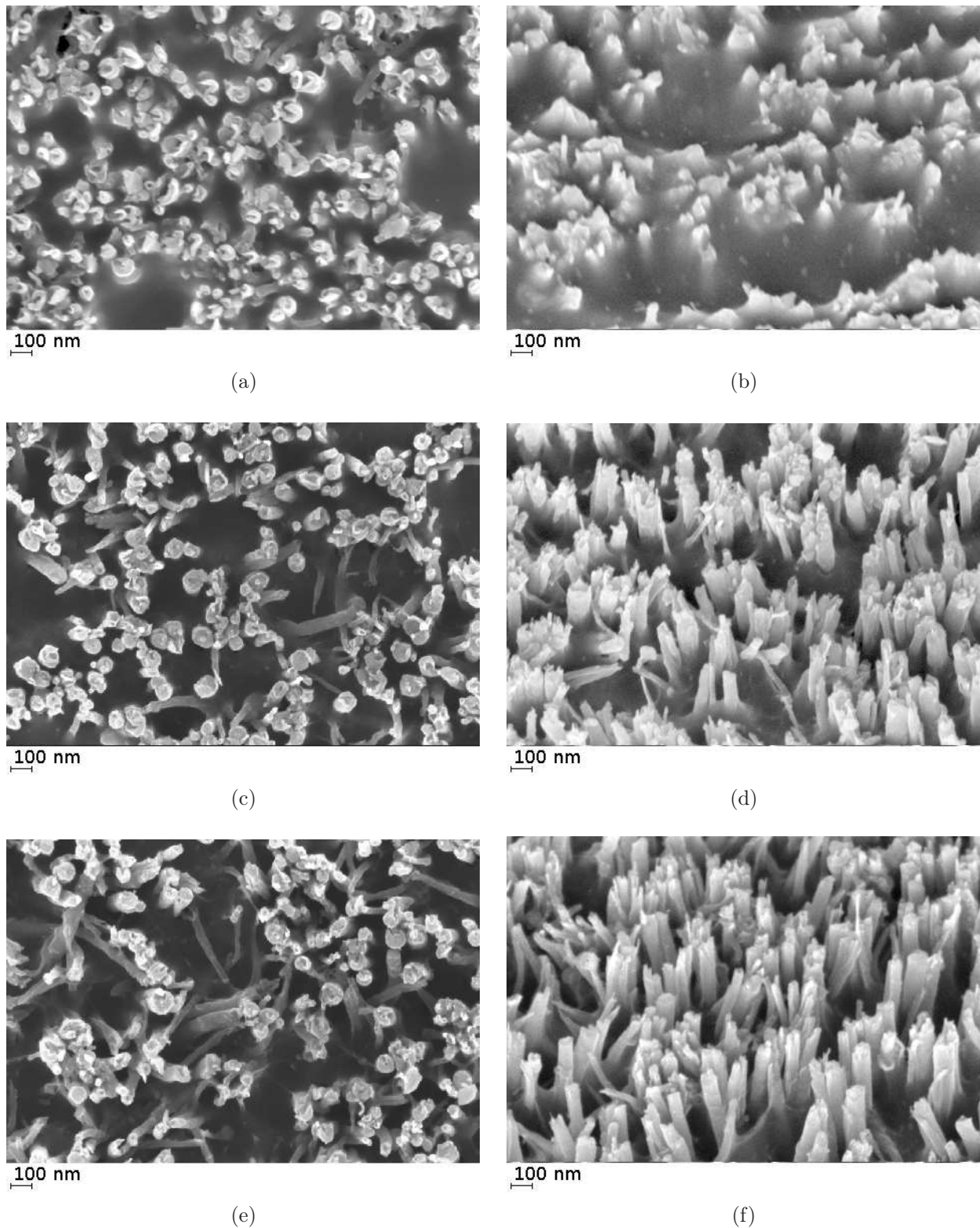


FIGURE 3.15 – Surface du composite élaboré à partir de VACNTs de la synthèse caractéristique GI115 (« GI115I ») observée par MEB ((a), (c), (e) vue de dessus ; (b), (d), (f) vue tiltée à 42° ; (a), (b) sans RIE ; (c), (d) après 2 min de RIE ; (e), (f) après 5 min de RIE)

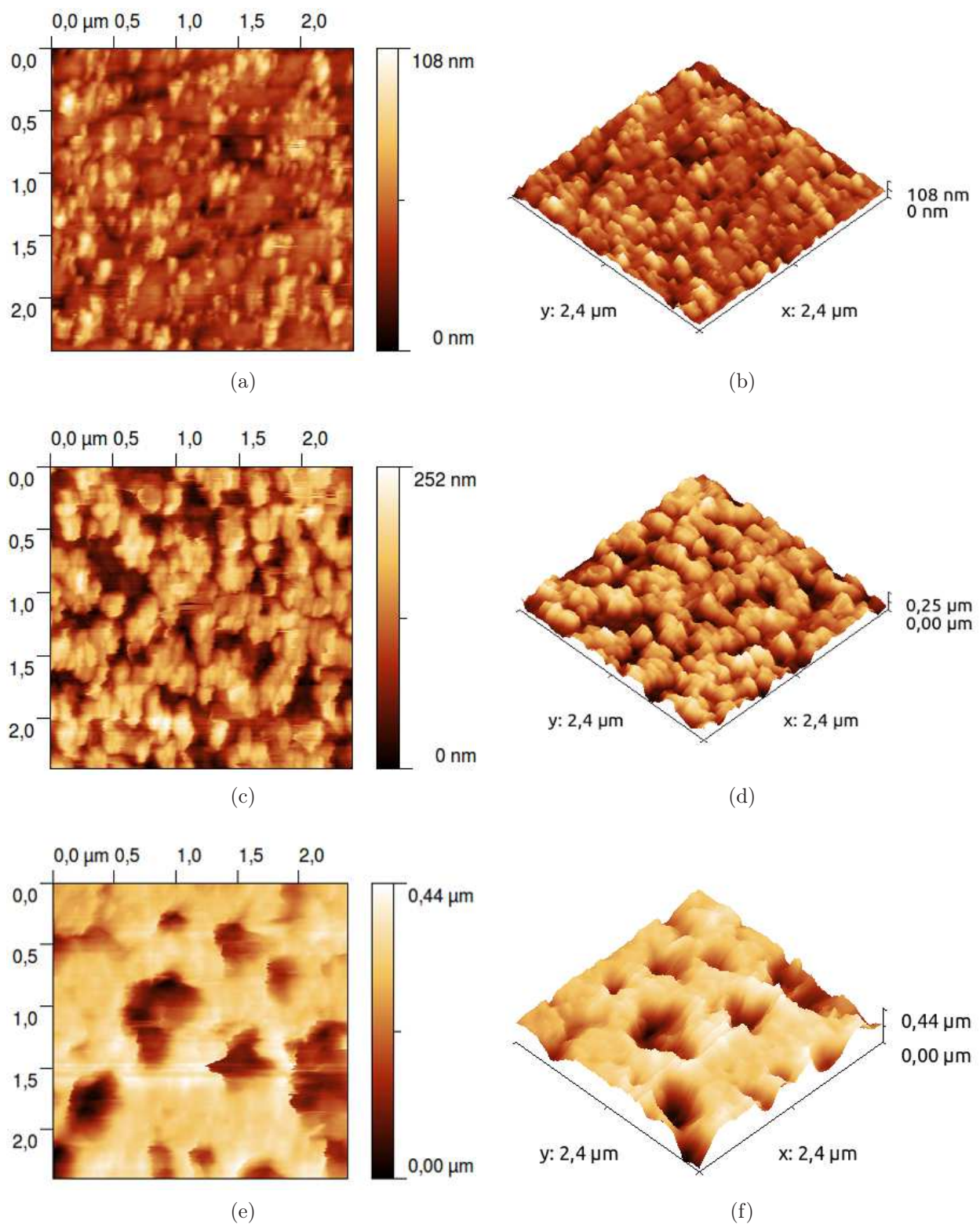
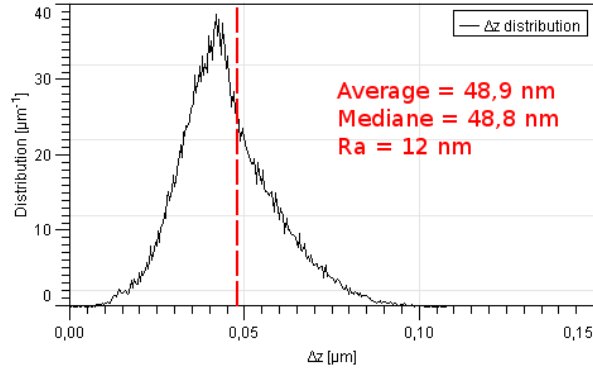
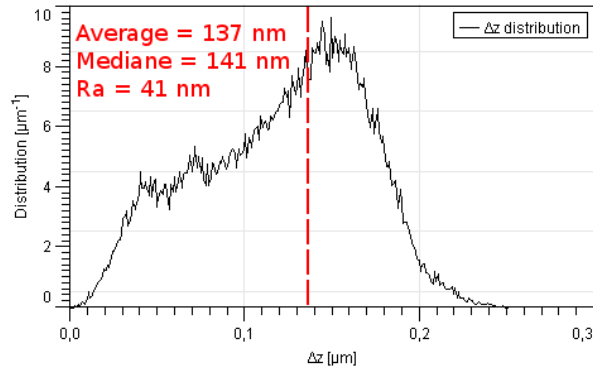


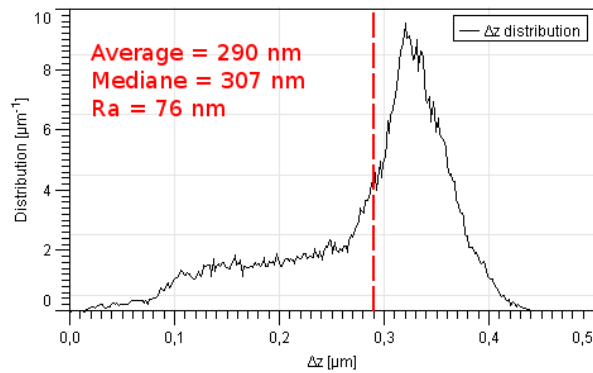
FIGURE 3.16 – Images topographiques de la surface du composite élaboré à partir de VACNTs de la synthèse caractéristique GI115 (« GI115I ») observée par AFM ((a), (c), (e) vue de dessus ; (b), (d), (f) vue tiltée ; (a), (b) sans RIE ; (c), (d) après 2 min de RIE ; (e), (f) après 5 min de RIE)



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.17 – Distribution des hauteurs des surfaces de la Fig. 3.16a ((a) sans RIE, (b) après 2 min de RIE, (c) après 5 min de RIE)

3.2.4 Densité surfacique en nanotubes

Estimation à partir des observations MEB

Pour déterminer la quantité de NTCs pouvant être contactés pour les mesures électriques, une mesure statistique est réalisée à partir des images MEB (Fig. 3.15). Chaque objet sur l'image ayant une forme de disque ou d'anneau, et donc pouvant être associé à un NTC, est décompté et est rapporté à la valeur de la surface observée sur l'image. Certains nanotubes pouvant être difficilement identifiables ou cachés derrière d'autres nanotubes (notamment dans les regroupements de NTCs observés précédemment), cela entraîne une certaine incertitude de mesure – compte tenu du nombre de nanotubes observés sur chaque image, cette incertitude correspond à environ 5 à 10% de la valeur mesurée, si l'on considère que l'on ne voit pas environ une dizaine de NTCs.

La densité moyenne en NTCs obtenue à partir des observations de la surface du matériau composite non traité par RIE (Fig. 3.15a) est de $4,3 \pm 1,5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$. La barre d'erreur adjointe à la valeur de la densité correspond à la dispersion des résultats sur les différentes images, et celle-ci elle est supérieure à l'incertitude estimée précédemment : en effet, bien que l'on ait vu que la répartition des NTCs sur la surface est globalement homogène, ce n'est pas tout à fait le cas lorsque le grandissement est suffisant pour pouvoir compter les NTCs. Ceci crée une dispersion entre chaque image utilisée pour le calcul de densité suffisamment importante pour dépasser l'incertitude de mesure.

En combinant la valeur de la densité en NTCs ($4,3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$) avec la distribution des diamètres externes des NTCs donnée précédemment (Fig. 3.5c), on obtient un rapport entre la surface totale des extrémités de NTCs et la surface du matériau composite de $10 \pm 3\%$. La surface occupée par la section des NTCs est donc de l'ordre de 10% de la surface totale du matériau composite.

Les valeurs de la densité moyenne en NTCs après traitement de la surface par RIE sont de $5,6 \pm 1,6 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ et $5,1 \pm 1,5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$, pour des durées respectivement de 2 min et 5 min. Cela correspond à des rapports de surface respectivement de $13 \pm 4\%$ et $11 \pm 3\%$, soit légèrement plus élevé que sur l'échantillon non traité.

Estimation à partir des mesures en CS-AFM

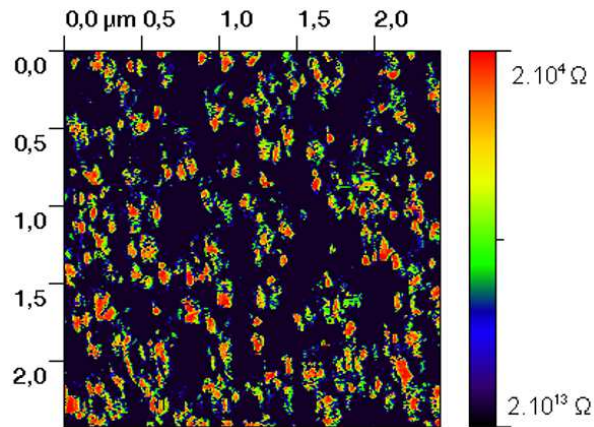
Les observations MEB précédentes permettent d'obtenir la densité en NTCs visibles par MEB sur la surface, cependant cette densité ne correspond pas nécessairement à la densité en NTCs susceptibles d'être contactés électriquement si l'on tient compte de la présence éventuelle de polymère résiduel en surface des NTCs, non détectables par MEB. Pour vérifier s'il y a ou non équivalence entre ces deux notions, j'ai effectué une série de mesures complémentaires par Current-Sensing AFM (CSAFM – Fig. 3.18 – voir chapitre 2, Sec. 2.5.1.2).

La mesure de la surface par CSAFM montre (Fig. 3.18a) des zones conductrices d'une forme approximativement circulaire, qui se détachent d'un fond très résistif. Ces zones conductrices sont réparties de manière non homogène sur la surface, se regroupant d'une manière très similaire à celle observée par MEB pour les NTCs (Fig. 3.15). Il se distingue deux types de zones conductrices : les premières, en rouge sur les images, sont des zones très peu résistives (entre environ $1 \cdot 10^4 \Omega$ et $1 \cdot 10^6 \Omega$) et qui ont des formes clairement définies et plutôt régulières. Les secondes, en vert sur les images, sont des zones plus résistives (entre environ $1 \cdot 10^9 \Omega$ et $1 \cdot 10^{11} \Omega$) ayant des formes moins définies – cependant ces zones restent clairement moins résistives que le fond de l'image (saturation de la mesure de résistance à environ $1 \cdot 10^{13} \Omega$).

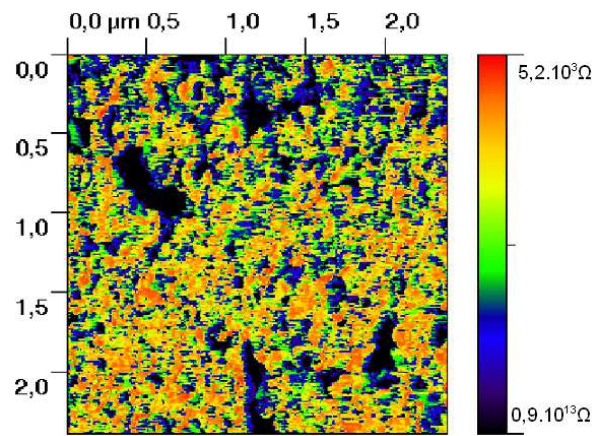
A partir des images obtenues par les mesures CSAFM, une nouvelle étude statistique permet

d'obtenir la densité de zones conductrices pouvant être contactées électriquement : sont comptées ici les zones rouges (peu résistives) et les zones vertes (moyennement résistives). Sur les échantillons non traités par RIE, la valeur obtenue de densité moyenne est de $4,5 \pm 1,16 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ (deux types de zones confondues). Elle est donc équivalente à la densité mesurée par MEB.

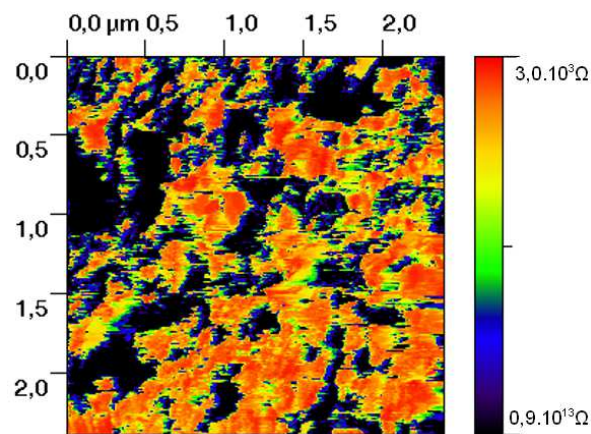
Les images obtenues à partir des surfaces de matériau composite traitées par RIE (Fig. 3.18b, 3.18c) montrent des zones conductrices dont la forme et la taille diffèrent de ce que l'on peut observer sur les surfaces non traitées. Après 2 min de traitement RIE (Fig. 3.18b), les zones conductrices sont de dimensions proches (mais supérieures) de celles des extrémités de NTCs observées par MEB, mais trop rapprochées les unes des autres pour être distinguées pour être comptées avec précision. Après 5 min de traitement RIE (Fig. 3.18c), on observe des zones conductrices très étendues et sans forme définie. Dans les deux cas, il n'est pas possible de déterminer la valeur de la densité en NTCs après le traitement par RIE en raison de l'impossibilité de définir clairement le contour des formes conductrices afin de les distinguer les unes des autres.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.18 – Surface du composite élaboré à partir de VACNTs de la synthèse GI115 (« GI115I ») observée par CS-AFM ((a) sans traitement RIE, (b) après 2 min de RIE, (c) après 5 min de RIE)

3.3 Discussion des résultats

De l'observation des tapis de NTCs se dégage tout d'abord la variation de la structure et de l'alignement des nanotubes en fonction de la position verticale dans les VACNTs. Cette variation peut être séparée en trois zones : le sommet, le cœur et la base du tapis ; la première et troisième zone étant d'épaisseur très inférieure à la seconde.

L'existence de la zone en haut du tapis est liée aux mécanismes de croissance des VACNTs : il a été montré précédemment [Pinault 2005c] que les NTCs formés par la méthode de synthèse utilisée suivaient un mécanisme de croissance par la base, le sommet enchevêtré des VACNTs correspondant au début de la croissance où les NTCs sont très désorganisés [Pinault 2005b], lorsque l'encombrement stérique n'est pas encore assez important pour forcer l'alignement des NTCs. L'interprétation de la présence d'une couche de carbone et des particules qui disparaissent progressivement le long de l'épaisseur des VACNTs est liée à l'exposition continue au flux de précurseurs carbonés, le sommet des tapis étant à la fois le plus proche de la source d'exposition, et le plus longtemps exposé. Enfin, l'existence de zones plus ondulées a déjà été rapportée [Wang 2006] dans d'autres tapis de NTCs, et interprétées comme issues de la compétition entre une vitesse de croissance plus importante de certains NTCs et la croissance collective des NTCs (on remarque cependant que Wang. et al. trouvent ces variations d'ondulation plutôt en base de leur VACNTs). La zone enchevêtrée au sommet des tapis présente une irrégularité de hauteur, avec des groupements de NTCs plus long que d'autres, montrant qu'il existe en effet des variations de vitesse de croissance au sein du tapis de VACNTs.

La base du tapis se démarque en deux points : tout d'abord, elle est attachée au substrat et nécessite une section mécanique par le cisaillement d'une lame de rasoir afin d'en être séparée. Ceci entraîne une perturbation des VACNTs, qui se manifeste sous la forme d'une inclinaison des NTCs dans le sens de passage de la lame. Cette déformation se manifeste au niveau des mesures de suivi de l'alignement des NTCs en DRX le long de la tranche du tapis, qui montre un degré d'alignement par rapport à la direction normale au plan du substrat plus faible à la base du tapis, provenant de l'étape de désolidarisation du tapis et de son substrat. Le second point est que la base du tapis correspond à la fin de la croissance, où les NTCs peuvent continuer de croître sur quelques microns pendant la phase de refroidissement alors que le carbone saturé dans les particules catalytiques diffuse vers les VACNTs [Castro 2009]. Le régime de croissance n'étant plus celui optimal d'approvisionnement continu en précurseurs carbonés et en catalyseur, cela peut se traduire en une modification de la direction de croissance sur la particule à la base des NTCs, et donc l'augmentation de l'ondulation des nanotubes. Il se peut aussi que l'arrêt de l'approvisionnement en réactif entraîne une variation locale de la vitesse de croissance, provoquant une plus forte ondulation dans les zones où les NTCs croissent plus rapidement, comme l'on observe dans le haut du tapis.

En conclusion, le haut des VACNTs est composé de NTCs enchevêtrés et contenant des sous-produits, et le bas du tapis présente une modification de l'orientation générale des nanotubes due à l'opération de désolidarisation avec les substrats ou des zones de croissance non optimale ayant eu lieu pendant le refroidissement du réacteur. Ceci motive l'élimination de ces deux zones lors de l'opération de traitement de surface mécanique du matériau composite, afin de ne garder que la zone au cœur des tapis, qui présente une meilleure propreté et un meilleur degré d'alignement.

La quantification des différentes dimensions (longueur, diamètres internes et externes) constitue une autre série de caractéristiques importantes pour décrire le matériau. La première, la longueur des NTCs, est déterminée par l'épaisseur des VACNTs

(parce que les NTCs sont continus sur toute l'épaisseur et alignés verticalement : voir Ch. 2, Sec. 2.1.1). La valeur comprise entre 1 et 2 mm se situe dans la gamme de ce qui est utilisé dans la littérature pour des VACNTs synthétisés par CVD sur substrat [Hart 2007, Ivanov 2006, Jakubinek 2010, Son 2008, Wang 2006, Zhang 2008], c'est-à-dire entre quelques centaines de microns et quelques millimètres. On note que la longueur des NTCs ne semble pas avoir d'influence significative sur leur l'alignement, une fois que la transition zone enchevêtrée/zone verticalement alignées a été effectuée. Ceci est cohérent avec le mécanisme d'alignement proposé, l'encombrement stérique restant similaire quelle que soit la longueur des nanotubes une fois que le tapis est suffisamment dense en NTCs pour le provoquer.

De part sa morphologie tubulaire, les NTCs possèdent deux diamètres : interne et externe. Le diamètre externe des NTCs est lié à la taille des particules de catalyseur qui se déposent sur le substrat [Andrews 2002, Pinault 2005b] et montre une large distribution, entre une dizaine et une centaine de nanomètres. En comparaison la distribution des diamètres internes est plus restreinte, entre quelques nanomètres et une vingtaine de nanomètres. Cette largeur de distribution est importante car elle montre que la population en diamètres des NTCs constituant le matériau est assez étendue. On s'attend donc à une importante variation de leurs propriétés électriques. Cependant, les mesures obtenues par CS-AFM ne montrent pas un lien simple entre le diamètre des zones conductrices et leur résistance électrique : on distingue une différence entre les petites zones vertes (moyennement conductrices) et les zones rouges (plus conductrices) d'une taille supérieure, mais au sein des zones rouges, la taille ne semble pas particulièrement liée avec la résistance ; de plus, certaines petites zones vertes semblent être un seul nanotube fractionné en plusieurs zones conductrices, ce qui tend à faire penser que les zones vertes ne sont pas liées à la taille des NTCs. La complexité de l'interprétation des résultats des mesures CS-AFM justifie l'étude plus poussée de son aspect quantitatif, qui est effectué dans le chapitre 4.

Le traitement thermique par recuit sur les VACNTs montre tout d'abord un effet léger sur la distribution des diamètres, montrant une diminution des petits et moyens diamètres, et une augmentation des plus gros diamètres. Cette variation de diamètres est probablement à lier avec les modifications de la structure cristalline observées précédemment par MET haute résolution sur des échantillons comparables [Pinault 2004, Pinault 2005a]. En effet, les NTCs recuits présentent moins de défauts de structure, et leurs parois sont mieux définies : la réorganisation des feuillets expliquerait alors la diminution des diamètres. Ceci correspond aux observations sur MET classique, où l'épaisseur des parois semble plus régulière après le traitement thermique. Les VACNTs recuits ne semblent pas voir leur degré d'alignement être modifié après le traitement thermique. En effet, même si la structure cristalline est améliorée, la proximité des NTCs dans les tapis, ainsi que la zone supérieure enchevêtrée doit prévenir une modification de l'orientation ou de l'ondulation des nanotubes, qui nécessiterait une liberté de mouvement relatif.

Enfin, on observe la disparition complète des nano-particules à base de fer, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur des NTCs. Ceci a déjà été remarqué précédemment [Pinault 2004, Pinault 2005a].

Le traitement thermique des VACNTs présente donc un intérêt d'amélioration de la structure des NTCs tout en ne modifiant pas l'alignement des NTCs (dans un sens comme dans un autre), avec pour objectif d'améliorer les propriétés de transport électrique des tapis, celles-ci étant influencées dans les NTCs par la présence de défauts de structure [Charlier 2007]. La quantification de cet effet sur le matériau composite n'a cependant pas été effectuée dans cette

thèse.

Enfin, il est important de noter que les tapis de VACNTs utilisés pour l'élaboration du matériau composite se distinguent par la similarité de leurs caractéristiques. Ainsi, l'alignement, les distributions de diamètres et la qualité structurale des NTCs sont sensiblement les mêmes sur les différents tapis que sur celui présenté dans ce chapitre comme représentatif. Ceci est un résultat attendu et désiré, et issu du choix des paramètres de synthèses. En effet, des travaux précédents [Castro 2009, Castro 2010] ont montré l'influence des paramètres tels que la température du four, la concentration en ferrocène dilué dans le toluène ou encore la position du substrat dans le réacteur : ces paramètres ont donc été fixés pour toutes les synthèses, et les résultats de la caractérisation montrent que cela fut suffisant pour avoir des tapis de VACNTs similaires.

Outre les caractéristiques des VACNTs, le matériau composite se caractérise par l'homogénéité, par la densité en NTCs accessibles à la surface, par le degré d'alignement des NTCs après imprégnation par le polymère, et par l'état de sa surface.

L'homogénéité de la répartition de la résine époxy a été montrée dans la littérature comme étant non triviale [Allaouia 2002], des porosités pouvant apparaître dans le matériau composite. De plus, contrairement aux techniques d'imprégnations utilisant des NTCs dispersés dans le polymère, il n'est pas possible d'utiliser une simple action mécanique de mélange sur le polymère pour favoriser son remplissage parmi les VACNTs, au risque de détruire complètement l'alignement des NTCs. Dans notre cas, les observations MEB sur les surfaces polies – extrémités des VACNTs ou tranches – et sur les surfaces fracturées montrent un bon remplissage de l'espace inter-tube par la résine époxy, sans bulles ou porosités. Ceci est valable sur toute l'épaisseur des VACNTs imprégnés, confirmant donc une bonne homogénéité d'imprégnation avec ce procédé utilisant une solution méthode par pré-réticulation et une série de dégazage à vide. Des résultats similaires ont été obtenus par l'équipe de B. L. Wardle [Cebeci 2009] avec une résine époxy (hautes performances pour applications aérospatiales) imprégnée par capillarité. D'autres méthodes pour s'assurer d'une bonne imprégnation existent pour d'autres polymères, notamment l'évaporation de solvants [Peng 2009], la polymérisation in-situ [Jung 2006, Raravikar 2005] ou par spin-coating [Hinds 2004]. Cependant, ces deux dernières méthodes sont utilisées sur des VACNTs de l'ordre de la centaine de microns d'épaisseur, c'est-à-dire bien plus faible que celles des VACNTs utilisés dans cette étude. Ce bon remplissage a cependant des limites : dans le cas des NTCs très proches les uns des autres (quelques nanomètres), il n'est pas possible de déterminer si une couche de polymère existe entre les deux, où si le faible espace inter-tube en est dépourvu, permettant éventuellement un contact direct entre les parois latérales des NTCs. Ceci est notamment important dans le contexte de la conduction électrique, où la présence ou l'absence du polymère (isolant) devrait influencer les propriétés de transport des électrons de nanotubes à nanotubes.

La densité en NTCs mesurée (environ $5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$) est assez importante vis-à-vis du diamètre externe moyen d'une cinquantaine de nanomètres. Les valeurs rapportées dans la littératures de VACNTs imprégnés varient entre $1 \cdot 10^{13}$ et $1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ pour des NTCs d'une dizaine de nanomètres de diamètre moyen [Cebeci 2009], et de $1 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ pour un diamètre moyen d'une quarantaine de nanomètres. D'autres densités plus importantes ont été rapportées

sur des VACNTs d'épaisseur micrométrique [Hinds 2004, Chiodarelli 2011, Fayolle 2011]. Cette densité rend la bonne imprégnation des VACNTs par le polymère un point d'autant plus crucial. La densité en NTCs accessibles à la surface est mesurable aussi bien par MEB que par CS-AFM, les deux techniques conduisant à une valeur similaire. Ceci signifie que toutes les extrémités de NTCs qui pointent en surface et sont observées par MEB sont potentiellement plus ou moins conductrices. Cependant, la présence d'une variation de résistivité sur les différentes zones correspondant aux NTCs montre qu'un simple comptage des nanotubes n'est pas suffisant pour décrire complètement ce qui est mesuré : le chapitre suivant détaillera comment exploiter ces résultats.

L'introduction du polymère encore liquide entre les NTCs dans les tapis pourrait laisser présager d'une modification de l'alignement. Les mesures par DRX montrent que le degré d'alignement change peu après imprégnation, en particulier dans le cœur du tapis. Le sommet et la base du tapis étant retirés lors de l'étape de polissage du matériau composite, l'alignement dans le matériau composite correspond donc à la zone la plus fortement et régulièrement alignée. Il est cependant difficile de quantifier de manière exacte la variation de l'alignement due à l'imprégnation. En effet, la technique de mesure enregistre l'orientation de tronçons de NTCs de longueur de l'ordre du micron. La valeur du degré d'alignement par rapport à la normale au substrat de $\pm 7^\circ$ obtenue à partir du pic de l'anneau de diffraction (002) résulte donc à la fois du degré d'alignement général des NTCs dans le tapis et de l'ondulation autour de la direction principale des VACNTs. Il en résulte tout d'abord que le degré d'alignement général réel des NTCs est meilleur que $\pm 7^\circ$: ceci correspond donc à un très bon alignement. La largeur de la variation de l'angle d'orientation causée par l'ondulation permet dans une certaine limite que les NTCs puissent se réorganiser localement sans que cela n'influe significativement sur la valeur mesurée. Ainsi, les NTCs qui sont déjà proches, tels que les nanotubes d'orientation proche de 0° observés par MEB qui croisent les nanotubes d'orientation proche de la normale au substrat, ou les nanotubes dont les ondulations se font se regrouper localement, peuvent se retrouver pressés les uns sur les autres par le polymère environnant. Ainsi, H. Cebeci et al. ont montré que l'introduction du polymère par l'imprégnation pouvait modifier l'ondulation des VACNTS [Cebeci 2009] ; Y. Yao et al. [Yao 2006] montrent l'existence d'un réseau de NTCs avec des multiples contacts latéraux, très semblable à ce que l'on voit sur les vues en coupe de cette étude, et concluent à l'existence de contacts latéraux par l'observation d'une conduction transverse (c'est-à-dire dans la direction perpendiculaires à l'axe des NTCs) dans le matériau. Une même conduction transverse a été observée dans cette étude (et est décrite dans les chapitres 4 et 5) ; qu'elle soit issue des nanotubes avec une orientation transverse dans le matériau, ou par les contacts latéraux le long des ondulations est difficile à déterminer, et est probablement obtenue par les effets combinés de ces deux types de contacts. On remarque que les rassemblements et les éloignements de NTCs causés par leur ondulation peut être reliée avec la répartition non uniforme des NTCs observée sur la surface du matériau composite, avec ses regroupements de nanotubes et ses zones pauvres en nanotubes. Cette proximité rend difficile de distinguer les NTCs les uns des autres, aussi bien sur les images MEB que CS-AFM. Ceci est encore plus marqué pour les observations AFM, où la taille de la pointe de mesure n'est pas négligeable (rayon de courbure 60 nm, voir chapitre 2, Sec. 2.3.2) et ne va donc pas pouvoir effectuer une mesure dans l'interstice entre deux nanotubes trop proches.

La mesure de la topographie de la surface est limitée par la géométrie des extrémités de NTCs émergeant du polymère. En effet, l'AFM ne peut pas mesurer des variations topogra-

phiques en forme de marche [Frétigny 2005], et enregistre à la place un profil latéralement plus large, plus « lisse ». Ceci est d'autant plus marqué avec des NTCs qui sont des objets cylindriques de dimensions proches de celles de la pointe de mesure. Les images AFM de la surface du matériau composite non traité par RIE montrent bien des pics topographiques en forme de monticules au lieu de cylindres, ce qui est donc cohérent avec les limitations de la mesure énoncées ci-dessus. Ceci rend leur contour indistincts et difficiles à associer directement avec un NTC, notamment par un effet de surestimation, la base des pics étant. La proximité des NTCs dans les regroupements aggrave ce phénomène, empêchant de distinguer proprement les nanotubes les uns des autres – c'est pour cela que la mesure de la densité surfacique de NTCs n'est pas effectuée à partir des images topographiques AFM. De plus, le profil mesuré rend difficile d'obtenir la longueur de la partie émergente des nanotubes, car la pointe de mesure ne rentre pas forcément dans l'interstice entre les NTCs. Outre ces contraintes techniques liées aux dimensions de la pointe, la mesure AFM ne fait pas la distinction entre les nanotubes et le polymère, et les images MEB montrent que celui-ci n'est pas parfaitement plat. La valeur obtenue de la hauteur moyenne de la surface doit donc être interprétée comme ne donnant qu'une approximation de la hauteur d'émergence des NTCs. Cette valeur sur une surface non traitée par RIE est d'une cinquantaine de nanomètres : elle est donc proche de la valeur du diamètre externe moyen des nanotubes, et montre que les NTCs émergent peu de la surface, ce qui rejoint ce que l'on voit par MEB. Les mesures CS-AFM montrent que même si cette hauteur est faible, elle est suffisante pour permettre un contact électrique.

En conclusion, la surface du matériau composite sans traitement RIE se caractérise par des NTCs qui émergent de quelques dizaines de nanomètres de la surface du polymère, avec une répartition non homogène où les NTCs ont tendance à se regrouper en paquets. L'utilisation combinée du MEB et de l'AFM permet de décrire la surface aussi bien qualitativement que quantitativement (densité surfacique et topographie), avec des incertitudes d'origine identifiée – faibles dimensions en diamètre, hauteur et distance inter-tube, proches des limites de résolution des appareils de mesure. La mesure CS-AFM montre que cette surface est satisfaisante pour des mesures de transport électrique ; elle présente cependant des zones conductrices plus résistives que d'autres, ce qui justifie l'intérêt du traitement par RIE, afin de maximiser la qualité du contact électrique.

L'effet du traitement par RIE sur la surface du matériau composite le plus visible est l'augmentation de la longueur d'émergence des NTCs hors du polymère, d'autant plus grande que la durée d'exposition au traitement est longue. L'ablation du polymère par traitement apparaît comme étant uniforme, et la rugosité du fond en polymère est inchangée – des mesures sur une surface de polymère seul traité par RIE confirment ce que l'on peut voir les Fig. 3.15d et 3.15f – on peut associer la variation de la hauteur moyenne mesurée par AFM à la variation de la hauteur des NTCs émergeant de la surface. Les images MEB montrent des extrémités des NTCs sont clairement plus élevées que la surface du polymère avoisinant, dont les ménisques s'arrêtent visiblement sur les bords proches de la base des NTCs. Le traitement ayant attaqué le polymère de manière uniforme sur la surface, toute éventuelle couche de polymère recouvrant les NTCs doit avoir été supprimée – les nanotubes se détachant mieux de la surface il est plus facile de vérifier qu'en effet aucune couche de polymère ne subsiste. La littérature rapporte qu'un traitement RIE excessif peut modifier la structure des NTCs exposés et détériorer leurs propriétés électriques [Kim 2004, Wang 2010]. Les images MEB des surfaces des échantillons étudiés ici et exposés au traitement ne montrent pas d'effet visible sur les NTCs ; cependant, on ne peut pas en conclure sur l'effet sur la structure, en raison de

la définition insuffisante des appareils de mesure.

Comme pour le matériau composite avec une surface non traitée, les contraintes techniques de la mesure par AFM s'appliquent, et ont une importance accrue avec des NTCs ayant une grande hauteur. En effet, deux cas se présentent : ou bien les NTCs restent rigides, et l'élargissement du profil latéral de la mesure est grand, modifiant la taille et la forme des objets mesurés et empêchant d'autant plus la pointe de mesure de mesurer le profil de la surface entre les NTCs, ou bien la force appliquée par la pointe est suffisante pour faire fléchir les NTCs [Qi 2003], modifiant artificiellement le profil mesuré par l'AFM de la surface lorsque les nanotubes accompagnent le mouvement de la pointe. C'est ce que l'on observe après 5 min de traitement RIE sur les mesures AFM et CS-AFM, où apparaissent de gros blocs, les NTCs individuels les constituant étant indissociables. En particulier, cette limitation de la mesure rend difficile d'interprétation la disparition des zones à résistivité uniquement moyenne comme observées sur la surface non traitée (zones vertes). Cette disparition est cependant observable sur un grand nombre d'images produites par les mesures CS-AFM, ce qui laisse à penser qu'elles sont bien issues d'un contact non-optimal entre la pointe de mesure et le NTC, et que le traitement RIE permet de les supprimer.

Le traitement de la surface par RIE permet donc d'éliminer l'excédent de polymère autour des NTCs. Ceci permet d'augmenter la longueur des NTCs en dehors du polymère, et de décaper la surface sur les côtés des NTCs, et donc d'aboutir à une surface totale plus importante pouvant être contactée pour les mesures de transport électrique : les NTCs apparaissent clairement comme dégagés du polymère. Les surfaces traitées sont cependant plus difficiles à caractériser, en particulier par AFM et CS-AFM : une optimisation du temps de traitement pourra donc être effectuée pour trouver un bon compromis entre la surface de NTCs dégagée et la facilité de la mesure par AFM et CS-AFM. Un autre paramètre limitant la durée de traitement acceptable est la détérioration structurale des NTCs, qui bien que non visibles interviennent dès les premières minutes de traitement RIE.

3.4 Conclusion

Cette étude a permis de démontrer qu'il est possible de préparer des échantillons de matériau composite à partir des NTCs alignés. Les différentes étapes de fabrication sont contrôlées, et les paramètres caractérisant le matériau sont analysés en vue de l'utilisation des échantillons dans le cadre de mesures de transport électrique.

Ainsi, la répétabilité de la nature du matériau composite sur les différents échantillons est obtenue par la maîtrise des différentes étapes de la fabrication, dans le but de pouvoir limiter la dispersion des mesures, et de comparer des échantillons aux caractéristiques similaires. L'utilisation du cœur des VACNTs par polissage du haut et du bas des tapis de NTCs permet d'obtenir des échantillons avec une certaine homogénéité, notamment sur toute leur épaisseur en terme d'alignement, propreté et remplissage de l'espace inter-tube. Notons également que la procédure d'imprégnation des VACNTs permet de conserver l'alignement global des NTCs.

Toutefois, ce matériau reste assez complexe du point de vue des mesures nanoscopiques. Tout d'abord, les NTCs présentent une grande dispersion de diamètres, suivant une distribution quasi-monomodale. Ensuite, bien qu'ils possèdent un très bon alignement global, les NTCs montrent d'une part une ondulation plus ou moins prononcée, qui se retrouve après

imprégnation par le polymère et qui entraîne des nœuds de regroupement de NTCs, et d'autre part une certaine quantité de nanotubes d'orientation transverse, ou du moins très inclinée par rapport à l'alignement global. Un réarrangement local des NTCs lors de l'imprégnation en voie liquide résulte en un contact latéral des NTCs, avec ou non la présence d'une couche de polymère intermédiaire : la présence de cette dernière est difficile à confirmer.

De par son rôle d'interface pour les mesures de transport électrique, l'état de la surface est un critère primordial dans la préparation des échantillons du matériau composite. Cette étude montre la maîtrise de cet état de surface, ainsi que ses limites. La surface possède une rugosité faible et des NTCs qui pointent de la surface du polymère, permettant leur contact électrique. Cependant, certains de ces NTCs sont englués dans le polymère, ce qui limite le contact électrique. Afin de remédier à ceci, un traitement de la surface par RIE permet de dégager tous les NTCs, qui sont alors tous satisfaisants pour de mesures électriques. L'inconvénient de ce traitement est qu'il rend les observations par AFM et CS-AFM moins précises, de part l'effet géométrique de la pointe de mesure de taille comparable aux objets mesurés, et par la flexion des NTCs sous l'action de la pointe, qui se « couchent » alors lors de la mesure.

On a donc montré qu'à la fin du procédé de fabrication du matériau composite, sa surface est satisfaisante pour les mesures électriques.

Mesure de conduction électrique à température ambiante

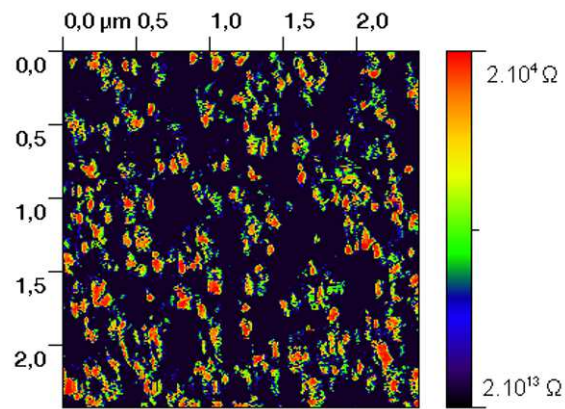
Sommaire

4.1 Mesures locales (CS-AFM)	57
4.1.1 Cartographie CS-AFM	59
4.1.2 Discussion	62
4.1.3 Conclusion	66
4.2 Mesures macroscopiques	67
4.2.1 Contact des nanotubes par dépôt d'électrodes en or	68
4.2.2 Contact des nanotubes par laque d'argent	71
4.2.3 Montage 4 points	73
4.2.4 Discussion	76
4.2.5 Conclusion	78
4.3 Conclusion générale	79

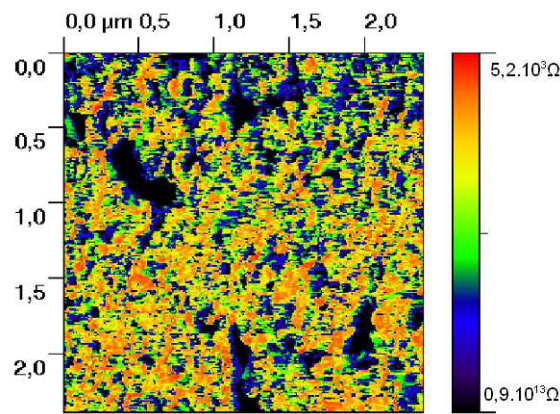
Après avoir décrit la structure et la surface du matériau composite dans le chapitre précédent, ce chapitre se consacre à sa caractérisation électrique à température ambiante. Deux échelles sont successivement étudiées : la première, locale, reprend les mesures CS-AFM précédentes et les utilisent pour décrire le transport électrique au niveau de nanotubes de carbone (NTCs) individuels ou en petit nombre. La seconde, macroscopique, permet la mesure d'un grand nombre de NTCs qui sont contactés simultanément sur les surfaces caractérisées dans le chapitre précédent.

4.1 Mesures locales (CS-AFM)

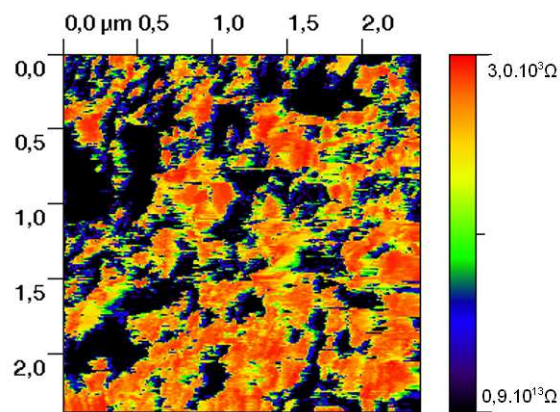
Le dispositif de CS-AFM permet d'obtenir une mesure locale de la surface du matériau composite et des NTCs que l'on y trouve, à la fois qualitative (la cartographie, qui a été introduite dans le chapitre précédent) et quantitative (la mesure des valeurs de résistance en chaque point). La première permet d'une part de décrire la surface, mais aussi de mettre en perspective la seconde. En effet, si la mesure à l'échelle microscopique donne accès aux propriétés de NTCs restreints en nombre, voir individuels, et donc rend possible une analyse statistique de la dispersion de ces propriétés, l'interprétation de cette analyse n'est pas triviale. Cette première partie de chapitre se consacre donc à présenter ces mesures et comprendre les résultats obtenus, avant d'en déduire des caractéristiques du matériau composite.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.1 – Mesure par CS-AFM de la surface du composite ((a) sans RIE, (b) après 2 min de RIE, (c) après 5 min de RIE – duplicata de la Fig 3.18)

4.1.1 Cartographie CS-AFM

On rappelle ici (Fig 4.1) les données mesurées dans le Chap.3 (Fig 3.18). La pointe du cantilever parcourt la surface de l'échantillon et enregistre les valeurs locales de résistance entre le point de contact et la face opposée, contactée à la laque d'argent sur une platine. On obtient donc une image cartographique en résistance de la surface. La première chose que l'on observe sur ces images est la différence de plusieurs ordres de grandeurs entre les zones non conductrices – qui saturent la mesure à $1 \cdot 10^{13} \Omega$ – et les zones conductrices – dont la valeur de résistance s'étend entre quelques $1 \cdot 10^3$ et approximativement $1 \cdot 10^{11} \Omega$. Dans le chapitre précédent, j'ai montré que ces zones correspondaient aux NTCs que l'on observe sur les images MEB (Fig 3.15) – en effet la répartition des zones conductrices sur la surface non traitée par RIE (Fig. 4.1a) ainsi que leur taille et forme sont similaires à celles des NTCs observés. On avait également observé que les zones conductrices se répartissaient en deux types, l'un comportant des zones bien moins résistives que d'autres. Les zones les moins résistives ont une résistance mesurée entre environ $1 \cdot 10^4 \Omega$ et $1 \cdot 10^8 \Omega$ (en rouge et orange sur l'image) et sont approximativement de forme circulaire. Les zones moyennement résistives ont une résistance mesurée entre environ $1 \cdot 10^9 \Omega$ et $1 \cdot 10^{11} \Omega$ (en jaune et vert sur l'image), et sont localisées en couronne autour des zones moins résistives (souvent plus grandes du côté incident du parcours de la pointe), ou en « îlots » de formes peu définies, mais qui se regroupent en petits ensembles de taille similaire aux zones moins résistives.

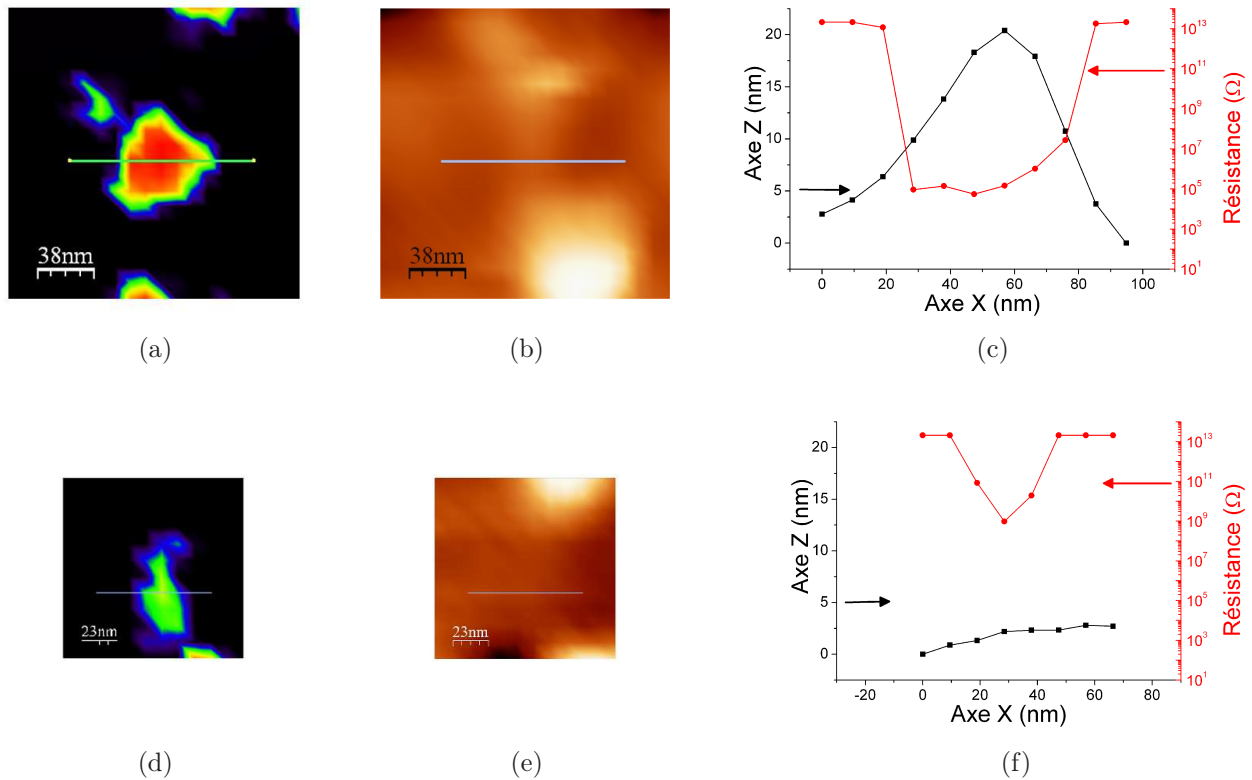


FIGURE 4.2 – Comparaison des profils AFM en topographie et en current-sensing sur une même surface non traitée par RIE ((a), (b), (c) zone basse résistance d'un nanotube émergeant du polymère ; (d), (e), (f) zone à plus haute résistance d'un nanotube n'émergeant pas ; (a), (d) image topographique AFM ; (b), (e) image current-sensing AFM ; (c), (f) profils correspondant aux zones précédentes)

Pour mieux comprendre la différence entre ces deux types de zones, on compare les mesures d'AFM et de CS-AFM (Fig. 4.2, qui on le rappelle sont enregistrées simultanément par la même pointe de mesure. La surface étudiée ici est non traitée par RIE, car on a vu dans le chapitre précédent que l'appareil de mesure a alors la meilleure précision.

La plupart des zones faiblement résistives (Fig. 4.2a) sont associées avec un pic topographique (Fig. 4.2b) ; ces pics ont une largeur et une hauteur de quelques dizaines de nanomètres, et une forme monomodale (Fig. 4.2c) ; ces zones montrent aussi une forme de plateau inversé, avec une chute très brusque de la résistance suivie par une résistance qui reste approximativement constante.

Les zones moyennement résistives isolées (Fig. 4.2d) ne présentent pas quant à elles de pics topographiques (Fig. 4.2e). Étant plus petites, elles ne montrent pas (Fig. 4.2f) de palier en leur centre, et la variation de la résistance par rapport au fond saturé est plus lente.

Une étude statistique des parts de la zone saturant la mesure, des zones moyennement résistives et des zones faiblement résistives sur une surface non traitée donne des valeurs respectivement de 59%, 16% et 25% (on rappelle le rapport aire des NTCs sur aire totale calculé dans le chapitre précédant : environ 10%). Après le traitement par RIE (Fig. 4.1b, 4.1c), la surface présente toujours des zones faiblement résistives entourées par des couronnes moyennement résistives et réparties sur un fond saturant la mesure ; cependant, deux différences apparaissent. La plus visible est la forte diminution de la part de la zone saturante (19% et 24% de la surface respectivement après un traitement de 2 min et 5 min), accompagnée par l'augmentation des zones faiblement et moyennement résistives (47% et 51% pour les premières, 34% et 25% pour les secondes). La seconde différence est la disparition des « îlots » de moyenne résistance – toutes les zones de moyenne résistance correspondent à la périphérie de zones de faible résistance.

Dans les deux cas, on remarque donc que la cartographie résistive de la surface subit une modification plus importante entre une surface non traitée et traitée par 2 min de RIE, qu'entre deux surfaces traitées avec des durées différentes.

La distribution des valeurs de résistance sur les surfaces mesurées (Fig. 4.3, 4.4) permet de visualiser l'aspect quantitatif de la mesure. Ces courbes sont des histogrammes représentant le nombre de points mesurés sur la surface des images CS-AFM en fonction de leur résistance ; les graphiques sont tracés sous forme de lignes afin de permettre une visualisation simultanée des résultats de plusieurs images CS-AFM mesurées en différents points de l'échantillon et regroupés selon leur durée de traitement RIE (non traitée, traitée 2 min et traitée 5 min).

Quelle que soit la zone mesurée et la durée de traitement, on retrouve sur ces distributions les mêmes domaines de résistance. Le premier domaine, entre environ $1 \cdot 10^4 \Omega$ et environ $1 \cdot 10^5 \Omega$, présente une forme similaire à un plateau, avec une rampe ascendante, une zone plus ou moins constante (quelques résultats d'images des zones traitées durant 2 min font exception) et une chute de la quantité de points vers $1 \cdot 10^5 \Omega$. Le deuxième domaine correspond à une rampe descendante entre environ $1 \cdot 10^5 \Omega$ et $1 \cdot 10^9 \Omega$. Le troisième domaine se situe entre $1 \cdot 10^9 \Omega$ et $1 \cdot 10^{11} \Omega$, et est bruité. Le dernier domaine correspond à la saturation de l'appareil de mesure vers $1 \cdot 10^{13} \Omega$.

L'observation des courbes moyennées (Fig. 4.4) montre de plus que le premier domaine dans les mesures de surfaces traitées durant 5 min montrent un décalage de la rampe ascendante vers les plus faibles résistances ; la limite haute du domaine est cependant inchangée, la chute du nombre de points se produisant approximativement vers les mêmes résistances quelle que soit la

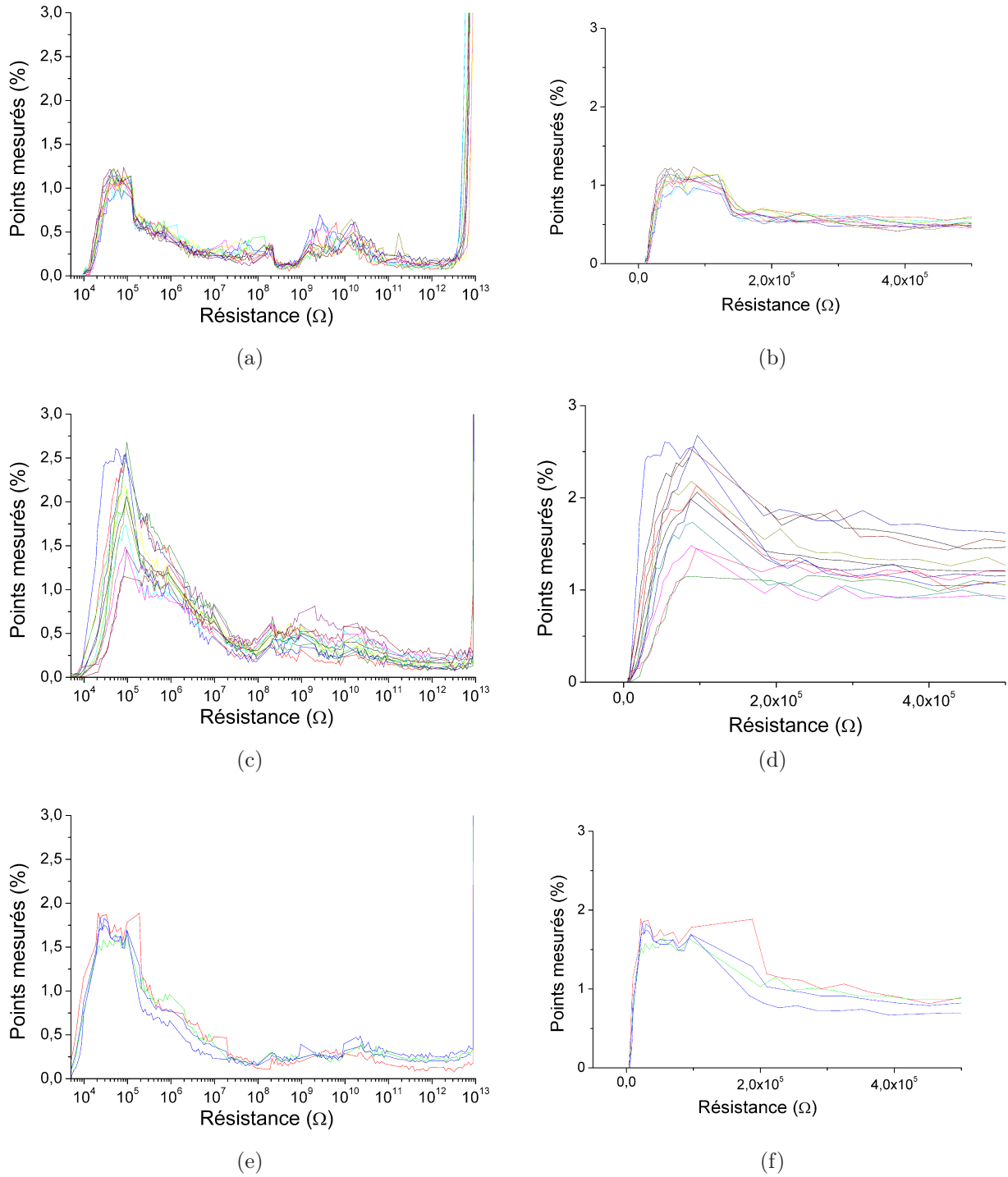


FIGURE 4.3 – Histogrammes de la distribution des résistances sur différentes surfaces de $1 \times 1 \mu\text{m}$ du composite ((a), (c), (e) échelle semi-logarithmique ; (b), (d), (f) échelle linéaire ; (a), (b) sans RIE ; (c), (d) après 2 min de RIE ; (e), (f) après 5 min de RIE)

durée de traitement RIE. L'effet de la durée du traitement est surtout visible par l'augmentation du nombre de points dans le premier et deuxième domaine entre les surfaces non traitées et les surfaces traitées, produisant un décalage de la courbe suivant l'axe des ordonnées. On remarque cependant que le nombre de points dans le deuxième domaine des zones traitées durant 5 min est plus faible que dans celles traitées 2 min ; lorsque l'on observe les courbes en quantité cumulée de points (Fig. 4.4c), on retrouve cependant une durée de traitement plus longue correspondant à un nombre de points plus grand dans les deux premiers domaines.

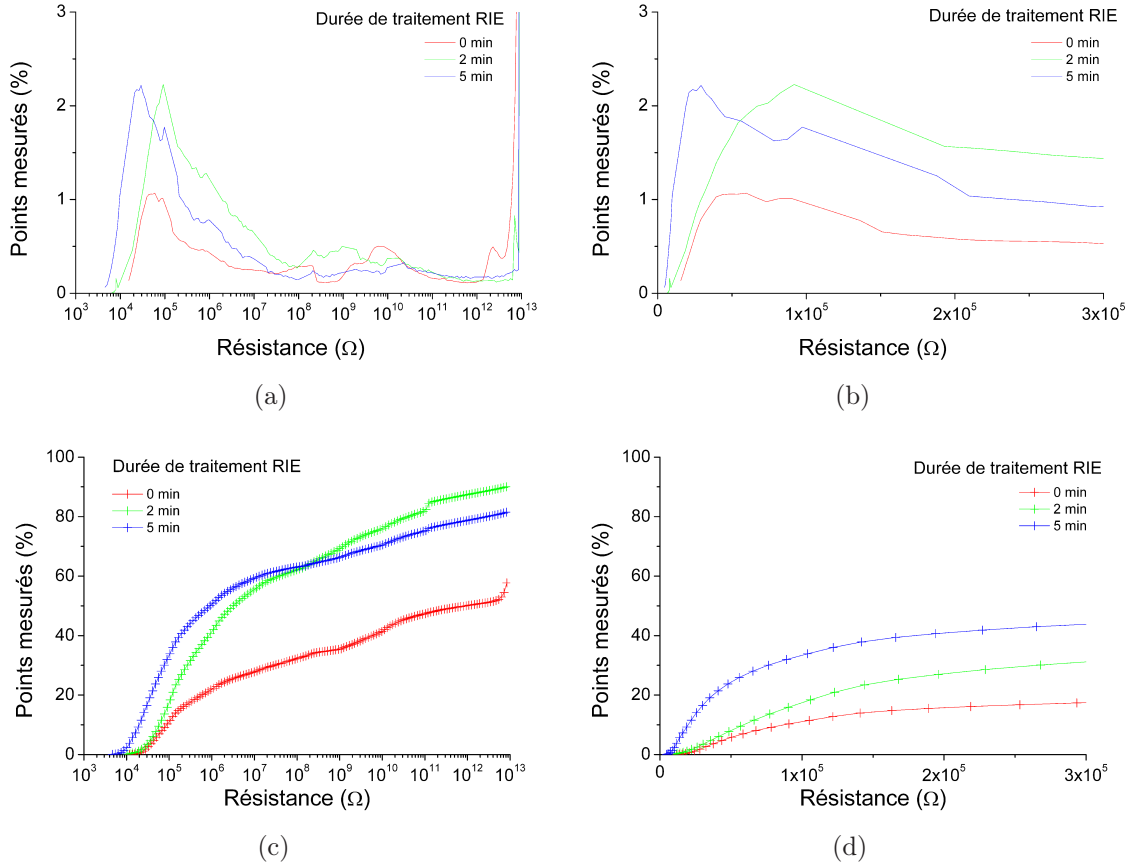


FIGURE 4.4 – Histogrammes moyennés de la distribution des résistances de la figure 4.3 ((a), (c) échelle semi-logarithmique ; (b), (d) échelle linéaire ; (a), (b) distribution des résistances ; (c), (d) distribution cumulée des résistances)

4.1.2 Discussion

Pour comprendre les résultats des mesures électriques par CS-AFM, il faut d'abord les mettre en perspective par rapport à ce que l'on sait sur la surface du matériau. En effet, on a vu dans le chapitre précédent que la mesure par la pointe AFM ne donne pas une représentation strictement exacte de la surface, à cause des dimensions de la pointe de mesure non négligeables devant les objets mesurés.

Tout d'abord, les NTCs étant conducteurs et le polymère époxy étant isolant, il est possible d'attribuer en première approximation les zones saturant la mesure au polymère, et les zones conductrices à la contribution des NTCs. Cela est conforté par la comparaison des mesures (en particulier sur une surface non traitée – Fig. 4.1a) avec les observations AFM du chapitre précédent (Fig. 3.15a), les zones conductrices ayant des dimensions, des formes et une répartition sur la surface similaire aux NTCs observés.

Une analyse plus détaillée des zones conductrices montre que la cartographie électrique diffère de la géométrie de la surface : ainsi, l'aire totale des zones conductrices est plus importante que l'aire totale des NTCs (environ 40% contre environ 10% sur une surface non traitée par RIE), et la variation après traitement RIE est bien plus importante (aire environ doublée contre une augmentation de quelques pourcents). Pour comprendre l'origine de cette différence, il faut observer comment l'appareil de mesure interagit avec une surface comprenant des NTCs émergents. Les deux effets perturbatifs déjà décrits dans le chapitre précédent pour l'AFM (pointe de dimensions non négligeables devant les NTCs et fléchissement des NTCs) vont ici aussi influencer sur les résultats, et être d'autant plus importants que la longueur des NTCs qui émergent de la surface est grande. Tout d'abord, la pointe va ainsi entrer en contact avec les NTCs par le côté, et non pas uniquement à son apex (Fig. 4.5a) . De même que pour la mesure topographique, ceci va entraîner une surestimation de la largeur de la zone effectivement conductrice. C'est ce que l'on voit lorsque l'on compare les profils des deux mesures (Fig. 4.2c), où la chute de résistance correspond à la variation topographique, et non à la position réelle du NTC. Ensuite, le fléchissement des NTCs va entraîner la mesure de la projection verticale de la surface latérale du tube, augmentant là aussi artificiellement la valeur de l'aire conductrice totale (Fig. 4.5b).

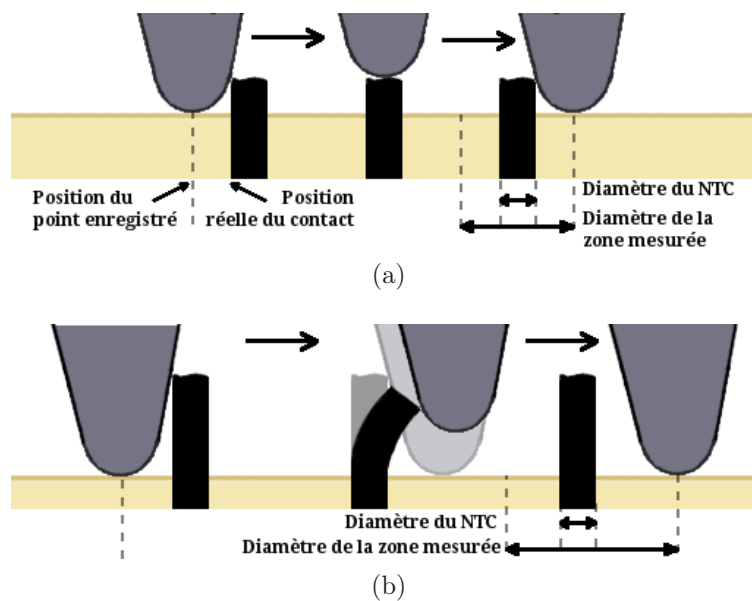


FIGURE 4.5 – Schéma de la mesure par la pointe AFM et de la surestimation de la taille de la zone conductrice mesurée ((a) effet de la géométrie de la pointe, (b) effet de la flexion des NTCs)

Les zones conductrices se distinguent de plus par la distribution des résistances mesurées (Fig. 4.3), qui est large (plusieurs ordres de grandeur), et où l'on différencie différents domaines. Le premier domaine, qui correspond aux zones de plus faible résistance (entre environ $1 \cdot 10^4 \Omega$ et $1 \cdot 10^5 \Omega$), correspond au contact d'un NTC émergeant de la surface (Fig. 4.2c). Sur les surfaces non traitées par RIE, les zones faiblement résistives apparaissent séparées les unes des autres, donc la résistance mesurée correspond à la résistance entre un contact sur un NTC individuel et la face opposée de l'échantillon de matériau composite. L'observation du profil de la mesure de résistance correspondant à la mesure d'un NTC montre en effet un profil en plateau inversé de la résistance sur la figure, qui correspond à la mesure de la même résistance en différents points du même objet. Les différents NTCs contactés donnent des

valeurs de résistance mesurée différentes, d'où la largeur de ce premier domaine (Fig. 4.3). Le côté des plus faibles résistances du domaine présente à la fois une valeur minimale et une pente non verticale. Cette pente suggère l'existence de courants transverses se produisant à l'intérieur du matériau et créant un circuit électrique à branches parallèles dont la résistance équivalente va être inférieure à celle d'un NTC seul ; la distribution du nombre de contacts transverses correspondrait alors à la pente non verticale du domaine mesuré. Compte-tenu des observations du matériau effectuées dans le chapitre 3, ce contact doit se produire au niveau des intersections NTC/NTC, où le contact physique des parois (qu'une couche intermédiaire de polymère existe ou non) permettrait le contact électrique. Cependant, alors que l'observation des NTCs montrent que ces contacts de NTC à NTC semblent fréquents, le fait que le domaine présente une valeur de résistance minimale et non une asymptote tendant vers une résistance nulle montre que ces branchements parallèles sont limités en nombre (le rapport entre les deux bornes de la pente est entre 2 et 4, ce qui correspond donc à un circuit parfait de quelques contacts). Le nombre exact de NTCs contactés est difficile à estimer, d'une part à cause de la contribution de la distribution de résistance des NTCs individuels qui va contribuer à la rampe mesurée, d'autre part car le circuit électrique n'est pas parfait (une résistance intermédiaire peut ou non exister, des branches parallèles sur les branches parallèles « primaires » peuvent se former, et chacune des branches va être un NTC avec sa propre résistance et longueur).

Un branchement en parallèle peut se produire dans une autre situation : lorsque la pointe de mesure contacte plusieurs NTCs simultanément. Sur les surfaces non traitées par RIE, les NTCs émergent suffisamment faiblement pour que la pointe effectue des contacts individuels ; lorsqu'un traitement est effectué, ceci n'est plus le cas, tel que l'étude des images AFM et CS-AFM l'a montré dans le chapitre 3. C'est ce que l'on observe sur les distributions de résistance correspondant aux surfaces traitées durant 5 min : la mesure d'une grande quantité de résistance équivalentes d'un circuit à deux ou plus NTCs contactés par la pointe de mesure va décaler le domaine des résistances des NTCs contactés directement (valeur minimale vers $5 \cdot 10^3 \Omega$, décalage du front montant). Comme des contacts individuels se produisent toujours, le front descendant du domaine est environ le même que pour les zones non traitées et traitées durant 2 min ; les points mesurés à double (ou plus) contacts prenant la place des points de mesures de contacts individuels, on observe une diminution de la quantité de points entre environ $5 \cdot 10^4 \Omega$ et $2 \cdot 10^5 \Omega$, ce qui explique pourquoi la courbe dans cette gamme de résistance est plus faible que pour les surfaces traitées durant 2 min.

À partir de la valeur minimale de la résistance mesurée, il est possible d'estimer la résistivité d'un NTC. Si l'on suppose que la résistance individuelle minimale d'un NTC est d'environ $3 \cdot 10^4 \Omega \pm 1 \cdot 10^4 \Omega$, et que la résistance minimale de la gamme des NTCs correspond aux nanotubes de plus grand diamètre (environ 120 nm), on obtient une résistivité de $4,3 \cdot 10^{-7} \Omega/\text{m} \pm 1,5 \cdot 10^{-7} \Omega/\text{m}$. Cette valeur correspond à la gamme basse de la résistivité que l'on peut trouver dans la littérature, comparable à ce que S. Li et al. mesurent [Li 2004] (résistance linéaire de $7 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$, donc résistivité de $1,4 \cdot 10^{-7} \Omega/\text{m}$, mais inférieure aux valeurs reportées par O. Chauvet et al. [Chauvet 1 2] ($1 \cdot 10^{-3} \Omega/\text{m}$ pour des NTCs de diamètre d'une dizaine de nm) ou M.-Y. Tsai et al. [Tsai 2006] ($5,7 \cdot 10^{-5} \Omega/\text{m}$).

Le second domaine de la distribution (entre environ $1 \cdot 10^5 \Omega$ et $1 \cdot 10^9 \Omega$) correspond au décrochement observé sur le plateau inversé du profil de la résistance mesurée (Fig. 4.2c) et plus généralement aux zones jaunes entourant les zones rouges du premier domaine de la distribution de la résistance. Ceci est dû à la transition entre l'état de non-contact et de contact de la pointe sur le NTC : Li et al. [Li 2002] montrent que la résistance mesurée par le CS-AFM augmente significativement lorsque la surface de contact est faible – une

augmentation même de plusieurs ordres de grandeur de la résistance est possible. Le second domaine correspond donc à un artefact lié au premier domaine et aux mécanismes de mesure, où la pointe ne contacte pas de manière optimale lors de son approche et surtout lors de la rupture du contact avec le nanotube mesuré (Fig. 4.5). Le comportement de ce domaine après le traitement RIE est cohérent avec cette interprétation : d'une part, la non disparition de ce domaine montre qu'il n'est pas lié à la présence d'une éventuelle couche de polymère ; d'autre part, l'augmentation de la taille de ce domaine peut être liée avec la géométrie de la pointe, les nanotubes de plus de 60 nm) de longueur d'émergence entrant alors en contact avec la partie conique de la pointe, rendant le contact encore moins optimal et donc se traduisant pas une résistance correspondant au deuxième domaine (l'analyse topographique des surfaces traitées par RIE dans le chapitre précédent montre que les NTCs dépassent de la surface du polymère d'une hauteur en moyenne supérieure à 100 nm) dès 2 min de traitement).

Le troisième domaine (entre environ $1 \cdot 10^9 \Omega$ et $1 \cdot 10^{11} \Omega$) correspond aux zones vertes associées aux NTCs faiblement émergents (Fig. 4.2d). Il n'est pas possible de déterminer si ces NTCs débouchent au ras du polymère ou si l'une fine couche de polymère les sépare de la pointe. (Fig. 4.6a). La cause de l'augmentation de la résistance en cas d'une couche intermédiaire est intuitive, la résine isolante ajoutant une résistance importante qui va alors dominer devant celle du NTC ; dans le cas de NTCs effleurant la surface, l'explication serait là encore lié à une problématique de surface de contact non optimale. Conformément à l'observation des images des surfaces traitées par RIE, on observe que la quantité de points dans ce domaine semble diminuer avec la durée du traitement (le domaine est assez bruité à cause de la proximité avec la zone de saturation, limitant la fiabilité de la mesure). Le traitement RIE élimine donc le polymère autour des NTCs peu émergents ou sous une couche de polymère, ce qui donne une surface du matériau composite où tous les NTCs débouchent hors polymère et sont accessibles au contact électrique (Fig. 4.6b). L'interprétation de ce phénomène est que les NTCs débouchant peu ou pas sur la surface du matériau composite sont causés par la rupture du NTC lors du polissage soit au niveau de la surface, soit en dessous du niveau de la surface – le polissage forçant alors le polymère à boucher le trou.

Enfin, le dernier domaine correspond à la saturation de la mesure par le polymère. La résistance exacte du polymère n'a pas été effectuée ici, mais la littérature indique une résistance supérieure à $1 \cdot 10^{16} \Omega$ pour un polymère de type époxy, et pouvant être plus grande selon l'époxy utilisé).

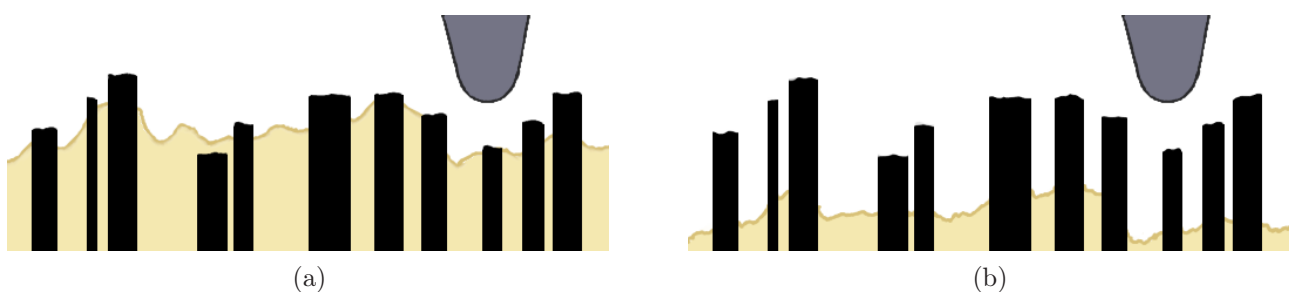


FIGURE 4.6 – Schéma de la section du composite au niveau de la surface et de la pointe de mesure CS-AFM ((a) avant traitement RIE avec des NTCs émergeant peu, et certains NTCs au ras de la surface du polymère et/ou sous une mince couche de polymère ; (b) après traitement RIE, avec des NTCs émergeant tous de la surface)

4.1.3 Conclusion

La mesure locale par CS-AFM a permis d'établir la distribution de la résistivité sur la surface du matériau. Cette distribution apporte tout d'abord des informations qualitatives sur la résistance du matériau : tout d'abord, cette distribution se divise en plusieurs domaines, le premier correspondant à la distribution des résistances des NTCs directement contactés pouvant s'approcher en première approche à une distribution uniforme entre environ $1 \cdot 10^4 \Omega$ et $1 \cdot 10^5 \Omega$, le deuxième étant un artefact de la mesure qui peut être ignoré, le troisième correspondant aux NTCs qui n'émergent pas du polymère et enfin le dernier correspondant à la résine isolante. Cette forme en créneau permet notamment de pouvoir approcher cette distribution par une distribution uniforme entre deux bornes, que l'on utilisera dans l'interprétation des mesures électriques (voir Chap. 5). Ensuite, cette distribution suggère fortement l'existence d'une conduction transverse (c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe des NTCs) et que cette conduction est plus faible que la conduction longitudinale (c'est-à-dire dans la direction de l'axe des NTCs), ayant donc un effet qui reste limité.

De plus, cette distribution apporte une information quantitative sur la valeur de la résistivité des NTCs (environ $4 \cdot 10^{-7} \Omega/\text{m}$) dans le matériau.

La cartographie CS-AFM peut aussi être associée à la mesure de la topographie par AFM (voir Chap. 3). La comparaison des profils des deux mesures permet d'obtenir une meilleure compréhension de chacune d'entre elles, et ainsi de la surface étudiée du matériau composite. Notamment, elle permet d'associer les zones conductrices de faible résistance avec des NTCs qui émergent de la surface, et des zones avec une plus grande résistance avec des NTCs qui n'émergent pas ou peu du polymère. Cette comparaison permet aussi d'évaluer les limitations de la mesure CS-AFM, qui tout comme la mesure AFM a tendance à surévaluer la largeur des NTCs.

La mesure CS-AFM a de plus apporté une meilleure compréhension de l'effet du traitement RIE sur la surface du matériau composite. En effet, elle a permis de montrer que les NTCs faiblement ou non émergents sont dégagés du polymère dès les deux premières minutes du traitement ; un traitement d'une durée supérieure ne dégage pas plus de NTCs, ce qui indique que l'existence de NTCs qui n'émergent pas complètement est lié au procédé de préparation de la surface, et non du matériau lui-même.

4.2 Mesures macroscopiques

On appelle ici mesures macroscopiques les mesures de la résistance électrique entre deux contacts de dimensions macroscopiques sur la surface des échantillons du matériau composite CNT/Epoxy. Les mesures macroscopiques décrites dans ce chapitre ont été effectuées par deux types de contacts : des électrodes en or déposées au travers d'un masque sur la surface de l'échantillon et contactées par des fils d'or, et des dépôts de laque d'argent contactés à des fils métalliques (aluminium ou or) – voir le Chap. 2 pour la description de ces contacts. La taille de ces contacts correspond à environ une centaine de microns de côté (contacts avec les électrodes d'or) et quelques millimètres de côté (contacts à la laque d'argent). Aussi, si l'on se réfère à la densité de NTCs obtenue dans le hap. 3, cela correspond à une surface comprenant respectivement environ $5 \cdot 10^5$ NTCs et entre $1 \cdot 10^7$ et $1 \cdot 10^8$ NTCs qui peuvent potentiellement émerger hors du polymère. Tous les NTCs participant au transport électrique forment donc des branches parallèles, le système électrique a donc une résistance équivalente très inférieure à ce que l'on mesure par le CS-AFM (résistance de l'ordre de l'ohm, contre entre environ $1 \cdot 10^4 \Omega$ et $1 \cdot 10^5 \Omega$, estimé précédemment pour un NTC individuel).

On a vu précédemment que bien que les NTCs soient alignés verticalement dans le matériau, des contacts entre les NTCs à l'intérieur du matériau permettent une conduction électrique latérale. On appellera dans ce chapitre conduction longitudinale la conduction électrique dans la direction de l'axe des NTCs, et conduction transverse la conduction électrique dans la direction perpendiculaire à cet axe.

On donnera les résistances R mesurées sur les différents contacts (les barres d'erreurs correspondent à la dispersion des résultats sur un même contact). On distingue la résistivité ρ des NTCs présents dans l'échantillon, et la résistivité $\tilde{\rho}$ globale du matériau composite.

Dans le cas de la mesure de type longitudinale, on a :

$$\rho = \frac{S_{courant}}{L} \cdot R \quad (4.1)$$

avec R la résistance mesurée, L l'épaisseur de l'échantillon et $S_{courant}$ l'aire occupée par la densité de courant.

$$S_{courant} = \Sigma S_{NTC} = \tau \cdot r \cdot S \quad (4.2)$$

avec r le rapport entre la surface projetée des NTCs par rapport à la surface du composite obtenu précédemment ($r = 0, 1$), S la surface en regard des électrodes, et τ un paramètre phénoménologique.

$$\rho = \frac{S \cdot r \cdot \tau}{L} \cdot R \quad (4.3)$$

et

$$\tilde{\rho} = \frac{S}{L} \cdot R = \frac{\rho}{r \cdot \tau} \quad (4.4)$$

La valeur de τ n'étant pas mesurable directement, on utilisera pour les mesures longitudinales la résistivité apparente ρ/τ .

Pour les mesures transverses, on utilise l'équation de van der Pauw généralisée pour les matériaux tridimensionnels [Weiss 2008]. L'épaisseur de l'échantillon est faible et la taille des contacts sont faibles devant la distance entre les contacts : les facteurs correctifs sont donc égaux à 1. r étant la fraction surfacique des NTCs dans le matériau et varie peu selon l'épaisseur du matériau, on approxime la valeur de la fraction volumique à celle-ci.

$$\rho = \frac{r \cdot \pi \cdot L}{\ln(2)} \cdot R \quad (4.5)$$

et

$$\tilde{\rho} = \frac{\rho}{r} \quad (4.6)$$

4.2.1 Contact des nanotubes par dépôt d'électrodes en or

Comme expliqué dans le Chap. 2, les électrodes sont déposées sur les faces opposées du matériau composite, où émergent les extrémités des nanotubes, et sont placées perpendiculairement l'une de l'autre (Fig. 4.7). On suppose que la surface de contact pour les mesures longitudinales correspond à l'aire en regard des deux électrodes contactées ; les électrodes ayant une largeur de 100 μm , cette aire est donc de $1 \cdot 10^{-8} \text{m}^2$ (on néglige ici le phénomène d'« ombrage » propre à la technique de dépôt par masque, où la transition entre l'électrode et la surface sans dépôt d'or est graduelle au lieu d'être nette). Pour les mesures transverses, on utilise les même électrodes que pour les mesures longitudinales, mais en reliant au circuit de mesure des électrodes situées sur la même face. La distance entre les électrodes est d'environ 3 mm.

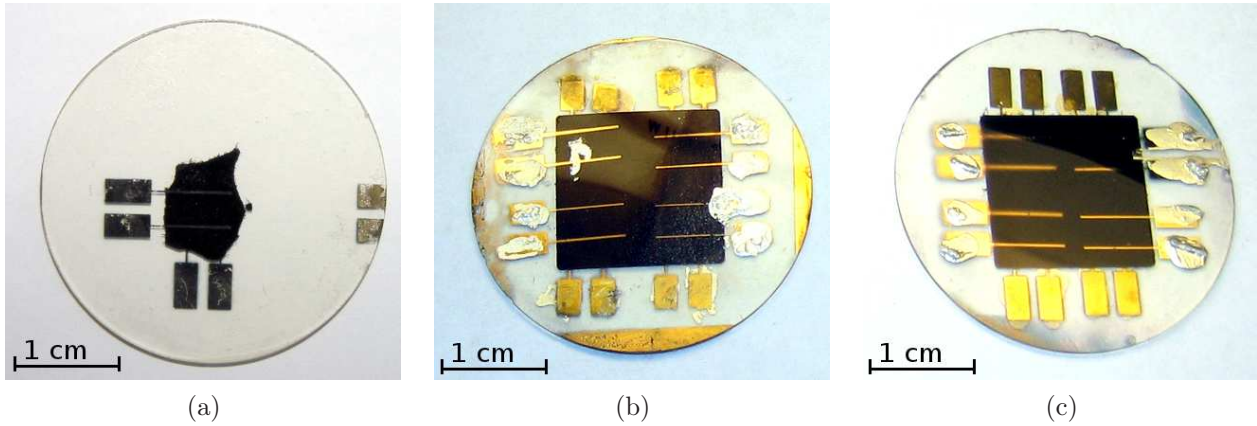


FIGURE 4.7 – Échantillons du matériau composite avec électrodes d'or ((a) échantillon PE11E, (b) échantillon GI114I, (c) échantillon GI115I)

Afin de maximiser la quantité de mesures, une méthode de mesure dite « deux points » (pour : deux points de contact électrique sur l'échantillon) est utilisée pour la mesure par électrode d'or. Deux raisons motivent ce choix : tout d'abord, le dépôt de l'électrode d'or est coûteux en temps et le procédé de fabrication produit une quantité non négligeable d'électrodes inutilisables (mauvais dépôt, rayures, etc.) – la méthode deux points permet de maximiser la quantité de mesures effectuées. Ensuite, la méthode dite « quatre points », que l'on détaillera plus loin dans le chapitre, n'est pas réalisable pour mesurer la résistance longitudinale sur les échantillons de matériau composite avec cette géométrie d'électrode.

4.2.1.1 Conduction longitudinale par électrodes d'or par mesures 2 points

Comme l'on pourrait s'y attendre, compte tenu du grand nombre de NTCs mis en jeu dans un contact macroscopique, la résistance mesurée est faible devant celle obtenue par les mesures CS-AFM : autour de la dizaine d'ohm (Fig. 4.8a), sauf pour les mesures de l'échantillon PE11E (Fig. 4.7), qui ont été réalisées sur un échantillon de matériau composite fabriqué avant que le protocole de fabrication ne soit établi, avec un polissage moins bien maîtrisé (notamment, le coefficient r est plus faible). De plus, un point frappant des mesures est la dispersion des valeurs de résistance d'un même échantillon de matériau composite, que l'on retrouve pour la mesure de la résistivité apparente ρ/τ (Fig. 4.8b).

On observe également que la largeur de dispersion n'est pas la même pour tous les échantillons, et est plus faible pour les échantillons mieux polis (l'échantillon PE11E montre aussi la plus grande dispersion). Les résistivités apparentes varient selon les échantillons, entre environ $1 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ m}$ et $1 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ m}$.

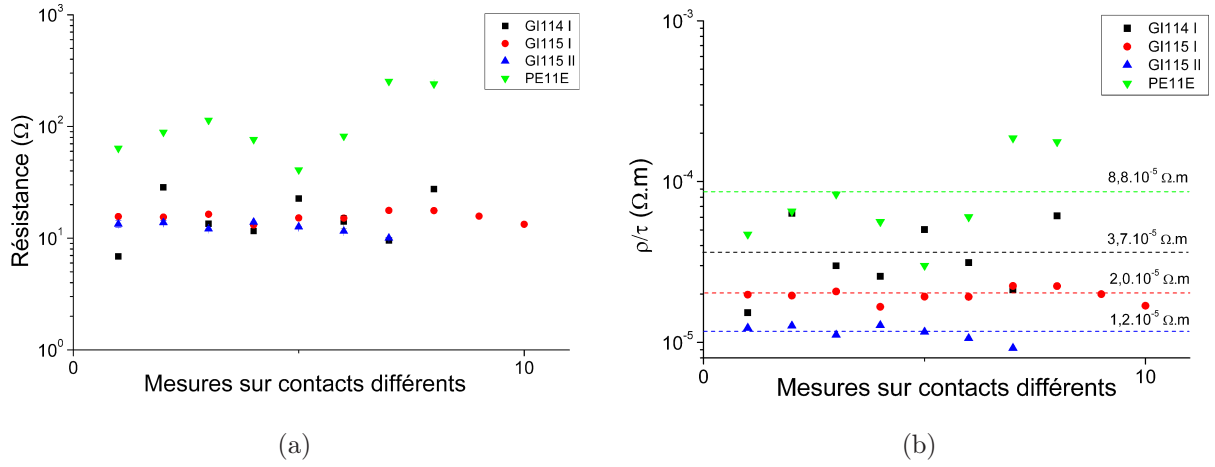


FIGURE 4.8 – Résultats mesures longitudinales par 2 points de contacts par électrodes d'or ((a) résistance, (b) résistivité sans le terme τ) – échelle des abscisses logarithmique

4.2.1.2 Conduction transverse par électrodes d'or par mesures 2 points

Les mesures transverses par électrodes d'or montrent des résistances de même ordre de grandeur que les mesures longitudinales (Fig. 4.9a) ; elles apparaissent cependant beaucoup moins dispersées. Les résistivités calculées à partir de l'Eq. 4.5 (Fig. 4.9b) diffèrent des résultats des mesures longitudinales : elles sont environ deux ordres de grandeur plus grandes (environ $5 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ m}$), et semblent moins dispersées entre les échantillons (rapport 0,8 contre 4 si l'on compare les échantillons GI114I et GI115II pour les deux types de mesures) ; on remarque cependant que le sens des relations s'est inversé entre les deux échantillons.

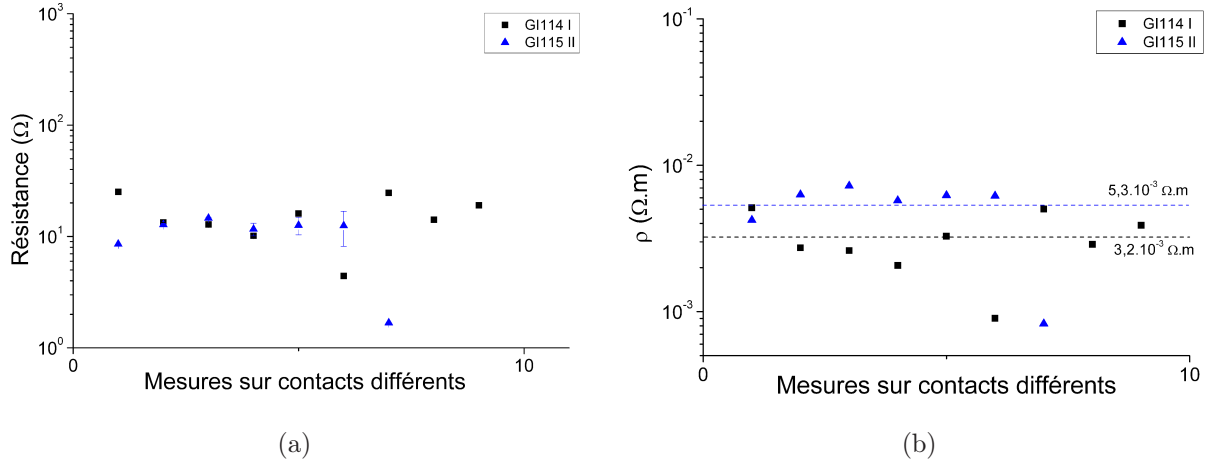


FIGURE 4.9 – Résultats mesures transverses par 2 points de contacts par électrodes d'or ((a) résistance, (b) résistivité) – échelle des abscisses logarithmique

4.2.1.3 Discussion des résultats 2 points par électrodes d'or

Si l'on compare la résistivité apparente des NTCs mesurés par les contacts de type longitudinal (entre environ $1 \cdot 10^{-5} \Omega/m$ et $1 \cdot 10^{-4} \Omega/m$ à la résistivité obtenue par les mesures CS-AFM (environ $5 \cdot 10^{-7} \Omega/m$), on observe environ 2 ordres de grandeur de différence : on a donc défini le paramètre τ précédemment pour prendre en compte cette différence.

L'irreproductibilité des mesures longitudinales, quant à elle, est particulièrement visible ici : les différents contacts électriques effectués sont réalisés avec une même surface, l'épaisseur et le rapport r sont constants dans un même échantillon. En traçant la résistance mesurée en fonction de $L/(r.S)$ (Fig. 4.10a), on voit que l'écart par rapport à une mesure reproductible (fonction affine) est important, en particulier pour les échantillons PE11E et GI114I, suffisamment pour ne pas être l'effet d'une incertitude de mesure de R , r ou S . De plus, le matériau est suffisamment homogène à l'échelle macroscopique pour que l'on suppose la résistivité soit la même quelque soit le point de contact. Cela se traduit donc par une variation du paramètre τ (Fig. 4.10b).

Les mesures de résistivité transverse montrent des valeurs significativement plus fortes que

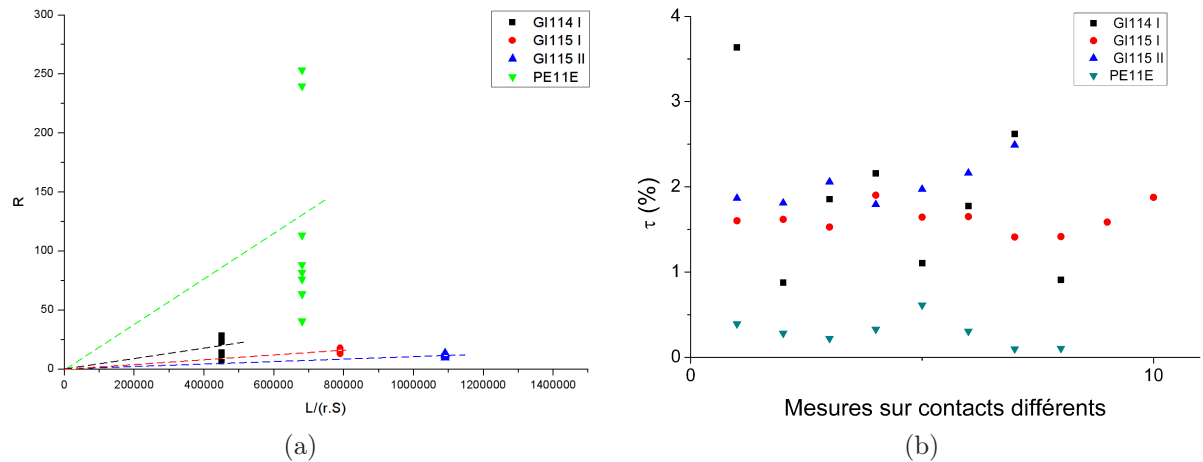


FIGURE 4.10 – Interprétation de la dispersion des mesures de Fig. 4.8a ((a) estimation de la reproductibilité des mesures (points : données, pointillés : ajustement par une fonction affine de pente ρ/τ) ; (b) estimation de la valeur de τ (Éq. 4.7))

les mesures longitudinales (2 ordres de grandeur), ce qui indique une conduction transverse beaucoup moins grande que la conduction longitudinale. En revanche, la dispersion des mesures au sein d'un même échantillon ne peut pas être attribuée à un paramètre de l'Éq. 4.5 : le modèle utilisé ne traduit pas parfaitement les mécanismes de conduction. Cependant, il paraît hâtif de lier cette dispersion directement au paramètre τ des mesures longitudinales, même s'il semble probable que les deux dispersions aient la même origine.

4.2.2 Contact des nanotubes par laque d'argent

Le contact direct du fil du circuit de mesure sur la surface du matériau composite avec de la laque d'argent (Fig. 4.11) (voir Chap. 2) consiste en l'utilisation d'un nombre plus limité de contacts, mais avec un procédé plus facile à mettre en place et ne nécessite pas un polissage pour être retiré. Les contacts ont une surface plus grande que celle avec les électrodes d'or, c'est-à-dire environ un millimètre carré (Fig. 4.11a, 4.11b). De plus, l'alignement des contacts d'une face vis-à-vis de l'autre est imparfait (Fig. 4.11b), la résistance mesurée en longitudinal possède donc une composante transverse.

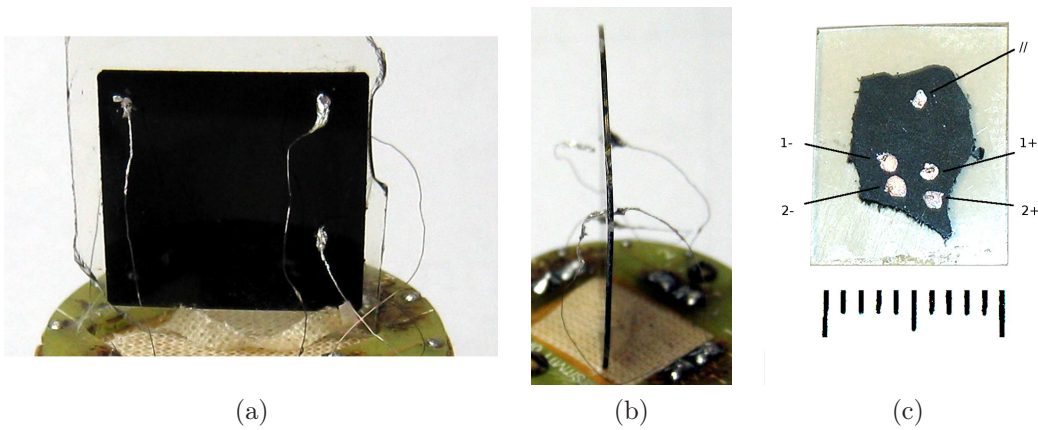


FIGURE 4.11 – Contact à la laque d'argent ((a) et (b) échantillon GI114I de face et de profil avec contacts longitudinaux ; (c) échantillon PE11E avec contacts transverses et longitudinal)

4.2.2.1 Conduction longitudinale par laque d'argent par mesures 2 points

Les mesures longitudinales faites à la laque d'argent (Fig. 4.12) présentent une résistance plus faible (Fig. 4.12a), mais une résistivité mesurée plus élevée (Fig. 4.12b) que les mesures avec les électrodes d'or. Il n'y a pas assez de points de mesure pour commenter la dispersion observée. L'écart entre les résistivités des deux échantillons est un peu plus grand que pour les mêmes échantillons contactés par électrode d'or, et se fait dans le même sens ($\rho_{GI114I} < \rho_{PE11E}$).

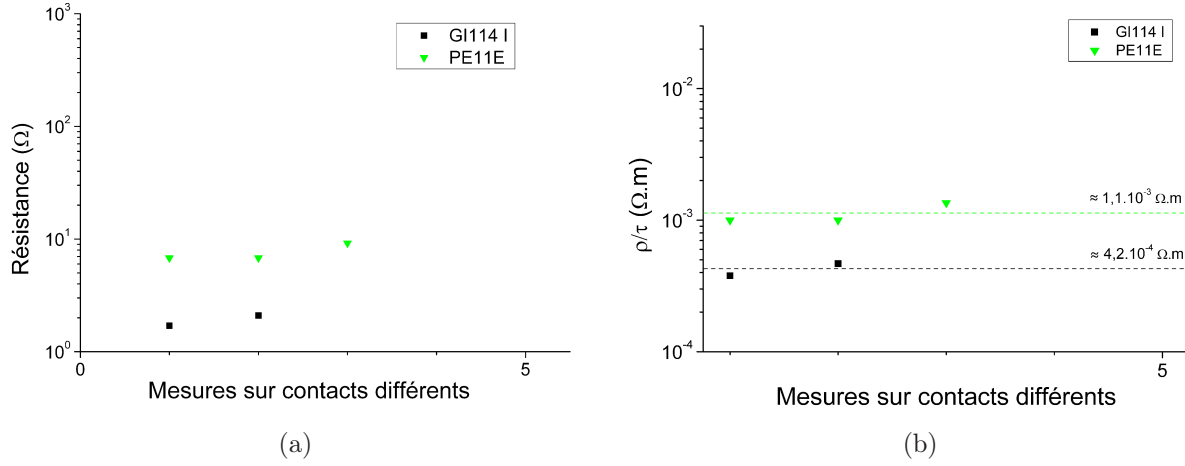


FIGURE 4.12 – Résultats mesures longitudinales par 2 points de contacts par laque d'argent ((a) résistance, (b) résistivité sans le terme τ) – échelle des abscisses logarithmique

4.2.2.2 Conduction transverse par laque d'argent par mesures 2 points

Les valeurs mesurées (Fig. 4.13) sont proches de celles de la conduction longitudinale, et la résistivité est légèrement supérieure (Fig. 4.13b) ; de plus la résistivité est approximativement la même que pour les mesures avec des électrodes d'or. Ici encore il n'y a pas assez de mesures pour se prononcer sur la dispersion des résultats.

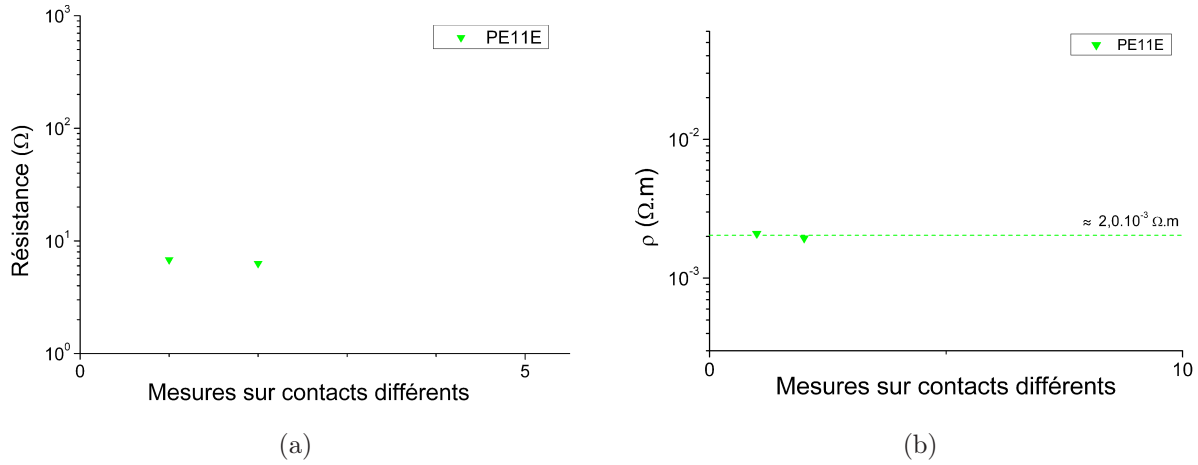


FIGURE 4.13 – Résultats mesures transverses par 2 points de contacts par laque d'argent ((a) résistance, (b) résistivité) – échelle des abscisses logarithmique

4.2.2.3 Discussion des résultats 2 points par laque d'argent

La conductivité apparente des mesures longitudinales par contact à la laque d'argent inférieure à celle des contacts d'or montre que celles-ci présentent une valeur de τ différente et environ 10 fois plus faibles que pour un même échantillon contacté par des électrodes d'or. τ dépend donc du matériau utilisé pour le contact.

On peut donc lier ce paramètre avec les phénomènes de contact entre les NTCs et le métal déposé : τ se modélise donc en première approximation comme un taux de contact des NTCs

(on assimile alors tous les contacts comme suivant une relation binaire contact/non contact).

$$\tau = \frac{NbdeNTCscontacts}{NbtotaldeNTCs} \quad (4.7)$$

Ce taux de contact est très faible (environ 1 pour-cent pour les électrodes d'or, 1 pour-mille pour les dépôts à la laque d'argent).

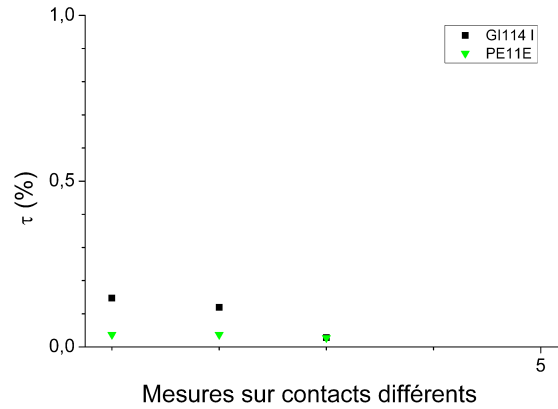


FIGURE 4.14 – Estimation de la valeur de τ pour les différents points de mesures de la Fig.4.12a

4.2.3 Montage 4 points

Comme mentionné précédemment, le montage 4 points n'a été réalisé qu'avec de la laque d'argent pour des raisons de contraintes techniques (la meilleure réactivité face au changement de géométrie d'électrode). La mesure transverse utilisée ici est adaptée de la méthode de Van der Pauw généralisée [Weiss 2008] où les points de contacts sont alignés sur une même face de l'échantillon.

Pour la conduction longitudinale, on place les électrodes sur une même face de manière concentrique (Fig. 4.15a) : on peut ainsi faire deux séries de mesures, l'une en faisant circuler le courant entre les électrodes internes, et l'autre entre les électrodes externes. De part l'existence de conduction transverse, les électrodes internes et externes d'une même face sont à l'équipotentielle l'une de l'autre (Fig. 4.15b), ce qui permet d'obtenir un montage équivalent à une méthode de mesure 4 points, sans avoir à placer des électrodes à l'intérieur du matériau.

Conduction transverse

On observe que les valeurs de résistance (Fig. 4.16a) mesurées présentent ici aussi une dispersion relative importante (on rappelle que les figures sont données en échelle semi-log). Cette fluctuation se retrouve dans la résistivité (Fig. 4.16b). On note que les valeurs de résistance et de résistivité sont plus faibles que pour la méthode 2 points (environ facteur 10).

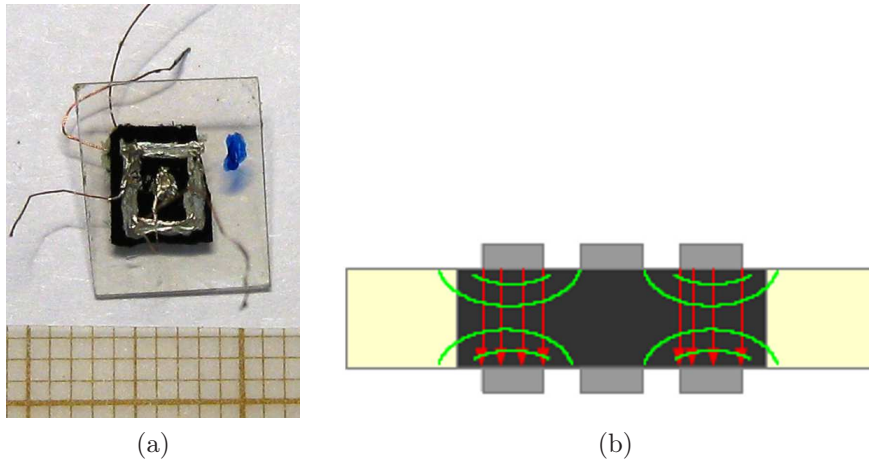


FIGURE 4.15 – Montage 4 points de contact à la laque d'argent pour les mesures longitudinales ((a) échantillon GI194-2-1), (b) schéma en vue de coupe avec la source de courant branchée sur les électrodes externes, la mesure de la tension sur les électrodes internes (flèches rouges : courant, courbes vertes : lignes équipotentielles))

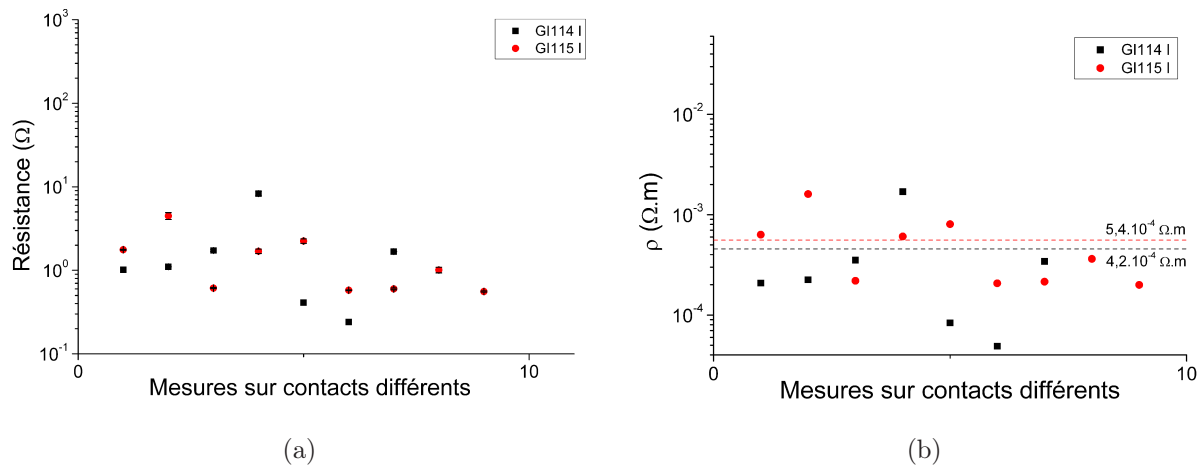


FIGURE 4.16 – Résultats mesures transverse par 4 points de contacts par laque d'argent ((a) résistance, (b) résistivité – échelle des abscisses logarithmique)

Conduction longitudinale

Les mesures 4 points sont associées avec des mesures 2 points effectuées sur les mêmes échantillons et contacts, utilisant un seul jeu d'électrode (internes ou externes) (Fig. 4.17a, 4.17b). La résistivité apparente en mesure 2 points est d'environ $1 \cdot 10^{-3}$ Ω/m, celle des mesures 4 points est d'environ $1 \cdot 10^{-6}$ Ω/m. On retrouve ici les trois ordres de grandeurs correspondants au paramètre τ .

Outre la forte diminution de la résistivité mesurée, on observe que les mesures 4 points montrent une résistance inchangée lorsque l'on inverse les branchements sur les électrodes, et donc la surface de circulation du courant. Ceci se traduit par un écart des mesures de résistivité apparente sur un même échantillon selon le branchement des électrodes, et par des points sur les graphiques R en fonction de L/S suivant une répartition proche d'une droite verticale (Fig. 4.18c, 4.18d). Les points sur ces graphiques sont moins dispersés que pour les mesures 2 points (Fig. 4.18a, 4.18b), mais leur non-ajustement avec la fonction affine caractérisant la reproductibilité d'une mesure montre que la problématique des fluctuations et de la non-reproductibilité de la mesure n'est pas résolue par cette nouvelle méthode de mesure.

Un autre point remarquable de ces mesures est l'inversion du signe entre la mesure du courant et de la tension sur la plupart des mesures 4 points. Des mesures complémentaires en mode AC (non représentées ici) montrent que cette inversion de signe est liée avec l'existence d'une phase non nulle et d'un effet capacitif.

Enfin, ces mesures présentent une variation de deux paramètres afin d'étudier leur effet : les échantillons GI194-2-7 et GI194-2-8 ont été élaborés à partir de tapis de NTCs non recuits, et l'échantillon GI115I a été mesuré sur des surfaces ayant subies différents durées de traitement RIE (aucune, 2 min et 5 min). Les résultats en résistance et en résistivité apparente montrent que ces deux variations ne présentent pas d'effet significatif devant la fluctuation des résultats, aussi bien en mesures 2 points qu'en mesures 4 points. Notamment, les mesures sur une surface traitée 2 min semblent présenter une résistance et une résistivité supérieures, mais la quantité de points de mesures est insuffisante pour se prononcer définitivement.

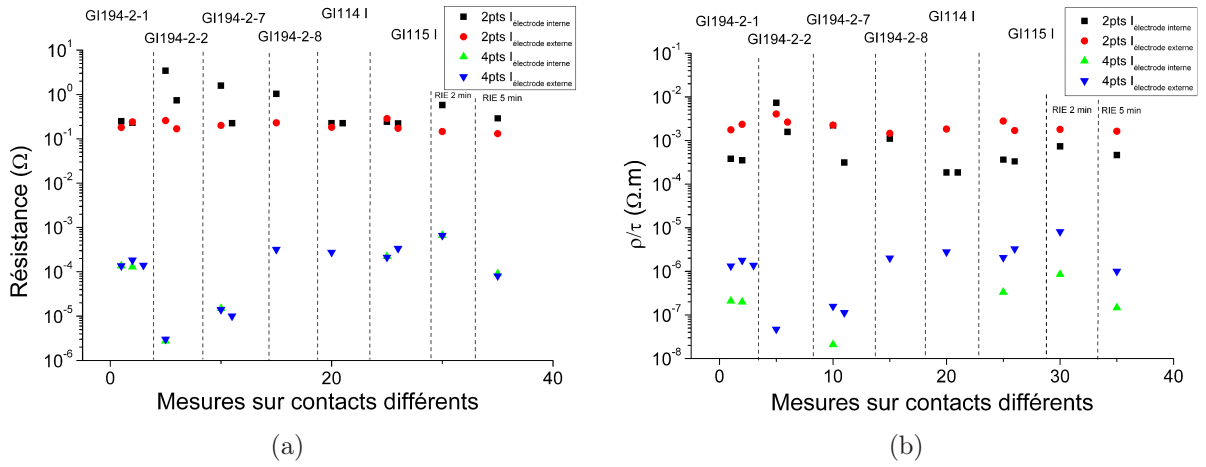


FIGURE 4.17 – Résultats mesures longitudinales par 4 points de contacts par laque d'argent ((a) résistance, (b) résistivité) – échelle des abscisses logarithmique

4.2.3.1 Discussion des résultats 4 points par laque d'argent

La méthode 4 points est utilisée pour supprimer les effets de contact sur la mesure, c'est-à-dire de sélectionner les NTCs de plus faible résistance. En effet, on observe que la diminution de la résistivité correspond bien à τ , ce qui confirme l'attribution de ce paramètre aux effets de contact. Cependant, même si l'on peut supprimer la contribution de τ , on continue d'observer une fluctuation des points. Les graphiques de la Fig. 4.18 montrent des points moins dispersés, ce qui signifie que le changement du type de mesure a effectivement eu un effet sur la non-reproductibilité des mesures, mais celle-ci n'a pas complètement disparue. On retrouve cette fluctuation dans l'estimation de τ donnée dans la Fig. 4.19, où les valeurs du paramètre dépassent 100% dans certaines mesures.

De plus, l'effet peu significatif du traitement RIE montre que la problématique de fluctuation n'est pas simplement lié à la présence de polymère, car dans le cas contraire, on observerait une diminution constante de la résistivité lorsque la durée du traitement augmente.

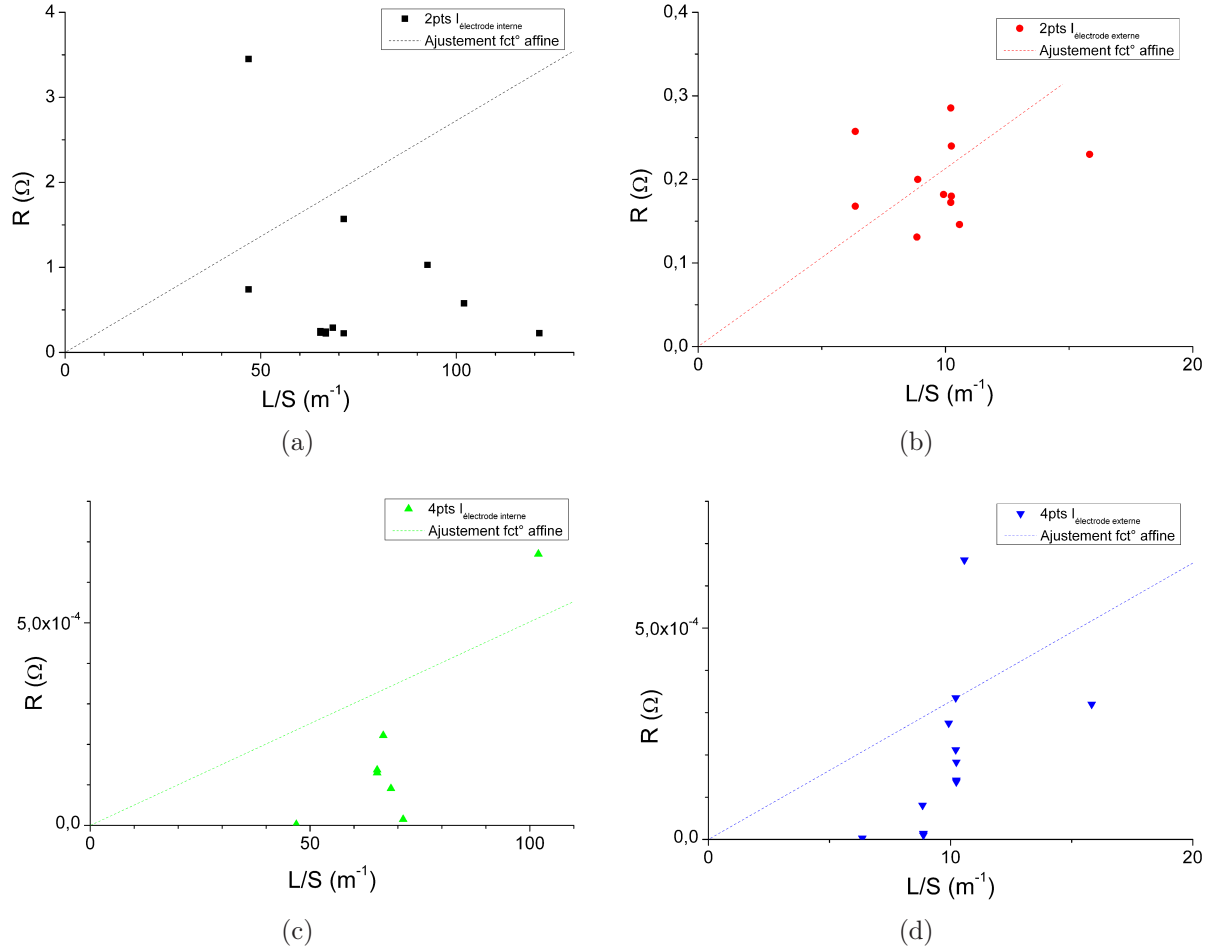
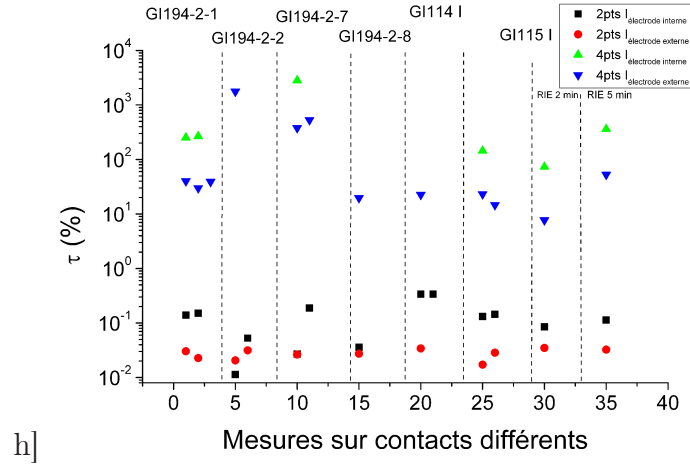


FIGURE 4.18 – Estimation de l’irreproductibilité de la mesure sur la gamme d’échantillons ayant servi pour les mesures 4 points – chaque point correspond à une mesure tous échantillons confondus.

4.2.4 Discussion

Les résultats montrent qu’il est important de distinguer la résistivité propre des NTCs, et la résistivité globale du matériau. En effet, on voit ici que bien plus que la nature hétérogène du composite, où la part de matériau conducteur (les NTCs) par rapport au matériau isolant (le polymère) est faible et donc augmente d’autant la résistivité prenant en compte la surface totale de contact, on observe une forte contribution des phénomènes de contact. Celui-ci est modélisé par le paramètre τ , que l’on retrouve aussi bien à partir de la comparaison avec les mesures par CS-AFM, que par l’utilisation d’une méthode de mesure (4 points) permettant de supprimer cette contribution. Ces phénomènes de contacts peuvent correspondre à des NTCs qui ne sont pas contactés, et à des NTCs contactés de manière imparfaite et dont la résistance mesurée correspondrait à une résistance de contact. Cependant, il est difficile de différencier les deux à partir des mesures effectuées, et si l’on peut interpréter directement τ comme étant le rapport de NTCs parfaitement contactés sur le nombre total de NTCs présents (environ 1 sur 100 pour les contacts aux électrodes d’or, 1 sur 1000 pour les contacts à la laque d’argent), le nombre réel de NTCs contactés est vraisemblablement plus important, avec une gamme de contacts plus ou moins performants. De plus, les contacts transverses dans le matériau rendent la situation encore plus complexe, où des NTCs non contactés à la surface vont pouvoir l’être à l’intérieur du matériau : l’approximation de τ comme correspondant à des contacts parfaits

FIGURE 4.19 – Estimation de la valeur de τ pour les différents points de mesures de la Fig.4.17a

ne constitue donc pas une borne inférieure du nombre de contacts.

Cependant, même avec cette incertitude, la valeur de τ reste très faible, ce qui constitue un résultat surprenant. De plus, cette faible valeur ne peut pas s'expliquer comme étant simplement liée à l'état de surface du composite : on a vu dans le Chap. 3 que celui-ci est suffisamment bon pour que les extrémités des NTCs pointent de la surface du polymère, permettant au métal déposé de contacter directement la plupart nanotubes dans le cas d'une surface non traitée par RIE, ou tous les nanotubes après traitement ionique. Puisque le nombre de NTCs non contactés est bien plus grand que celui éventuellement recouvert d'une couche de polymère résiduelle ou effleurant la surface du polymère, le problème doit donc provenir de la liaison métal/nanotubes elle-même. L'influence de la géométrie en « nano-pillier » des NTCs qui émergent du polymère sur la mouillabilité [Lau] en font une hypothèse probable : la forme des NTCs diminuerait significativement la mouillabilité du métal de contact avec les extrémités de NTCs, et donc leur contact. Ainsi, la dispersion angulaire des extrémités des NTCs, qui n'émergent pas parfaitement verticalement sur la surface, permettrait alors d'expliquer l'origine des fluctuations dans les résultats de mesures ; l'augmentation de la longueur d'émergence par le traitement RIE diminuerait encore plus la mouillabilité, ce qui contrecarrerait l'augmentation de la surface effective des NTCs, ce qui expliquerait pourquoi le traitement n'influe pas significativement sur la résistivité et sur les fluctuations.

Le montage 4 points, en particulier sur les mesures longitudinales, présente l'intérêt de pouvoir accéder directement à la résistivité des NTCs et non celle globale du matériau composite. On obtient alors des valeurs plus faibles que celles données dans la littérature, qui ne présentent que cette résistivité globale (on note ici que la littérature présente les valeurs de $\tilde{\rho} = \rho/(r \cdot \tau)$). Les contacts par laque d'argent ou par contact direct par une pointe de cuivre (mesures 2 points) donnent une valeur de $\tilde{\rho}$ d'environ $5 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ m}$ (H. Cebeci et al. [Cebeci 2009] obtiennent environ $3 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ m}$ pour un r d'environ 8% ; Y. Yao et al. [Yao 2006] obtiennent environ $8 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ m}$ pour un r d'environ 5%). Par électrode d'or (mesures 2 points), on trouve des valeurs de $\tilde{\rho}$ d'environ $3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ m}$ [Hinds 2004] (r d'environ 40%). Rapportées en valeurs de résistivité apparente (ρ/τ), on retrouve des valeurs qui s'approchent plus des résultats expérimentaux effectués ici. On remarque que des valeurs plus faibles, toujours en méthode 2 points, ont été observées pour des mesures avec un faible r (environ 1%) [Huang 2005, Cebeci 2009, Peng 2009] : il est donc difficile de comparer des résultats avec des r différents.

La variation entre les mesures longitudinales et transverses est moins surprenante, et confirme ce qui avait été décrit précédemment : la conduction dans le matériau composite est privilégiée lorsqu'elle suit l'axe des NTCs plutôt que perpendiculairement à celui-ci. Les mesures présentent environ un facteur 100 entre la conduction longitudinale et transverse pour les mesures de type 2 points par électrodes d'or et de type 4 points pour la laque d'argent ; le rapport 2 pour les mesures 2 points par laque d'argent est probablement dû à la comparaison d'échantillons différents, l'échantillon PE11E présentant une résistance plus importante que les autres échantillons dans les autres mesures. H. Cebeci et al. [Cebeci 2009] obtiennent avec des échantillons VACNT/Epoxy contactés par une méthode 2 points par laque d'argent un rapport entre 2 et 3 ; Y. Yao et al. [Yao 2006] obtiennent par contact 2 points direct par des pointes de cuivre sur des échantillons VACNT/SE un rapport d'environ 2 ; B. J. Hinds et al. [Hinds 2004] observent un rapport d'environ 100 avec des échantillons VACNT/PS contactés par des électrodes d'or ; H. Huang et al. [Huang 2005] ne donnent pas la nature de leur contact, mais présentent un rapport de 10 entre les deux conductivités.

Les mesures transverses 4 points sont inférieures à celles obtenues dans d'autres travaux (Résultats directement convertis ici en valeur de résistivité apparente ρ/τ) : les mesures aussi bien de contact direct par cuivre [Yao 2006] que par électrode d'or [Hinds 2004] donnent une résistivité apparente d'environ $1 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ m}$; H. Huang et al. [Huang 2005] en revanche obtiennent une valeur plus proche de mes mesures, d'environ $7 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ m}$. Les mesures en méthodes 2 points par laque d'argent de H. Cebeci et al. [Cebeci 2009] sont elles aussi supérieures aux miennes pour un matériau similaire ($8 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ m}$ contre $2 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ m}$ de la Fig. 4.13b) ; j'interprète ceci par la différence dans le procédé de contact, H. Cebeci et al. effectuant la mesure transverse en contactant la matériau composite par sa tranche plutôt que sur la surface où émergent les extrémités de NTCs.

On observe donc que la conduction électrique est fortement anisotrope. De plus, on observe une fluctuation de mesures, de la même manière que pour les mesures longitudinales. Le contact sur la surface du matériau composite étant la même (seul le chemin de conduction dans le matériau varie), il est probable que l'origine de ces fluctuations soit la même.

4.2.5 Conclusion

Les mesures électriques macroscopiques à température ambiante montrent que le matériau composite étudié possède des propriétés de faible résistivité, et que celle-ci est significativement anisotrope, avec une conduction privilégiée dans la direction de l'axe des NTCs alignés (rapport environ 100 avec la conduction dans la direction transverse). Ces valeurs sont dans la gamme basse de ce que l'on trouve dans la littérature pour des VACNTs imprégnés dans un polymère lui-même non conducteur.

De plus, ce chapitre met en évidence la non-reproductibilité des mesures, qui entraîne une dispersion des résultats bien supérieure aux incertitudes des paramètres de la mesure ; cette dispersion est significative (environ sur un ordre de grandeur) même lorsque le matériau mesuré, le matériau de contact et la méthode de mesure sont fixés. Cette dispersion est liée à une problématique de contact sur les NTCs qui émergent sur la surface du matériau composite : ainsi, si l'on ne peut pas mesurer directement le taux de contact, il est possible de l'estimer et ainsi de montrer que celui-ci est très faible – autour de 1% des NTCs seulement sont contactés avec un dépôt d'or, et près de 0,1% avec la laque d'argent. Ce faible taux de contact exclut la qualité de l'état de surface comme seule cause, et une problématique de mouillage des NTCs par le métal de contact semble une hypothèse d'origine crédible d'une

part de la faible valeur de ce taux, mais aussi à sa fluctuation.

Les mesures 4 points constituent un moyen d'atténuer l'effet de ce taux de contact faible – en particulier pour les mesures longitudinales – et ainsi accéder à la résistivité propre du matériau, plus faible. Cependant, cette méthode de mesure n'élimine pas complètement la non-reproductibilité, aussi bien en longitudinal qu'en transverse.

4.3 Conclusion générale

Ce chapitre a présenté la conduction électrique à température ambiante du matériau composite sous deux angles de mesures : par des mesures locales sur sa surface par CS-AFM, et par des mesures macroscopiques par contact d'un grand nombre de NTCs sur sa surface par électrode d'or et laque d'argent. Ces deux types de mesures montrent le matériau comme ayant une conduction électrique fortement anisotrope, la conduction dans la direction longitudinale (c'est-à-dire dans l'axe des NTCs) étant très grande devant celle transverse, d'approximativement un facteur 100.

De plus, cette conduction transverse présente des effets non négligeables sur le transport électrique longitudinal, car elle permet la création à l'intérieur du matériau composite de branches parallèles de conduction. Ceci est particulièrement visible sur les mesures électriques locales, où la résistance équivalente du circuit lorsqu'un seul NTC est connecté à la surface du matériau composite est plus faible que les valeurs minimales de résistance des NTCs reportées dans la littérature.

Le matériau composite présente une très grande hétérogénéité de résistance, aussi bien localement que globalement. Ainsi, à l'échelle nanoscopique la surface montre une très large distribution de résistance, montrant des zones isolantes, des zones peu résistives (de résistance inférieure à celle d'un NTC individuel), et toute une gamme de résistances intermédiaires.

Ce chapitre a de plus montré que la quantité de NTCs contactés lors d'une mesure macroscopique était très faible, et que le taux de contact variait selon le métal utilisé pour le contact électrique. Le matériau composite présente donc une résistivité longitudinale rapportée à sa surface totale (ce que l'on a noté dans ce chapitre $\rho(r, \tau)$) bien plus importante que la résistivité réelle des NTCs. Cependant, ce chapitre a aussi montré deux méthodes de mesures pour contourner ceci : la première est la mesure locale par CS-AFM, c'est-à-dire par la pression d'une pointe conductrice sur un NTC émergeant de la surface ; la seconde est l'utilisation de la méthode 4 points décrite dans cette étude, qui permet la circulation d'un courant avec une très faible résistance, tout en conservant l'avantage de l'échelle macroscopique.

L'origine de cette faible densité de NTCs contactés n'est pas la topographie de la surface ou la présence de polymère résiduel, car de nombreux NTCs montrés comme dégagés aussi bien par les observations MEB que CS-AFM ne sont pas connectés. Une hypothèse a été avancée : le mouillage du métal de contact sur les NTCs pourrait poser problème et causer le faible contact.

À l'échelle macroscopique, la résistance présente des fluctuations très importantes (allant jusqu'à un facteur 10). De plus, ces fluctuations se retrouvent dans les mesures longitudinales et transverses. L'origine de ces fluctuations est encore aujourd'hui à déterminer : elles ne semblent ne pas dépendre de l'état de la surface du matériau composite, et la suppression de l'effet du faible taux de contact ne semble pas avoir d'effet significatif.

Le traitement thermique par RIE se présente, dans les mesures électriques effectuées aussi bien localement que macroscopiquement, tout d'abord comme un instrument de compréhension des mesures. Dans les mesures par CS-AFM, il a permis de comprendre comment les NTCs émergent de la surface et comment la distribution de résistance devait être interprétée. Dans les mesures macroscopiques, il montre que l'augmentation de la longueur d'émergence des NTCs sur la surface ne modifie pas significativement les mesures. L'absence de modification du taux de contact alors que la surface totale de NTCs émergent augmente souligne le caractère complexe du problème, et est compatible avec l'hypothèse d'une problématique de mouillabilité, la forme en nano-pilier des NTCs émergeant pouvant dégrader la mouillabilité et donc compenser l'augmentation de la surface contactable.

Mesure de conductance électrique à basse température

Sommaire

5.1	Conductance électrique mésoscopique sur NTCs individuels	82
5.2	Dispositif et réglages	85
5.3	Résultats expérimentaux	86
5.3.1	Conductance en fonction de (V,T)	86
5.3.2	Conductance en fonction de (H,T)	86
5.4	Discussion	89
5.4.1	Intégration des lois modélisant la variation en (T,V)	90
5.4.2	Intégration des lois modélisant la variation du champ magnétique	90
5.5	Mesures de conductance électrique transverse aux NTCs	92
5.6	Comparaison entre la distribution uniforme et dirac	95
5.7	Relations entre les paramètres	96
5.8	Conclusion	97

L'abaissement de la température permet d'étudier les propriétés électriques des NTCs, qui seraient autrement masquées par l'effet de l'énergie thermique. Cependant, les études effectuées sur des NTCs seuls – individuels ou en groupe limité de quelques individus – nécessitent une préparation complexe (dépôt des NTCs sur une surface adaptée, localisation des NTCs par une technique d'observation microscopique, contact électrique local avec le circuit de mesure, nécessité d'une atmosphère contrôlée, etc.).

Ce chapitre montre que l'on peut obtenir des résultats similaires à ceux mesurés sur les NTCs seuls avec le matériau composite de cette étude. En effet, les NTCs alignés et imprégnés dans un polymère sont beaucoup plus facilement manipulables grâce à leur échelle macroscopique et à l'absence de dispersion des NTCs, et présentent l'avantage de pouvoir être préparés indépendamment de la mesure.

La conservation des propriétés mésoscopiques lors d'un passage de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique est étonnante, car on s'attendrait à ce que l'utilisation d'un très grand nombre de NTCs (entre environ $1 \cdot 10^4$ et $1 \cdot 10^5$ NTCs, si l'on tient compte de la quantité de NTCs contactés par la laque d'argent estimée par les valeurs obtenues dans les chapitres précédents) détruise, par la large distribution des résistances et des diamètres, ces propriétés. Ce chapitre explique pourquoi les deux mesures présentent des résultats similaires.

5.1 Conductance électrique mésoscopique sur NTCs individuels

Les nanotubes de carbone ont montré, dès les premières mesures électriques au cours de la seconde moitié des années 90, un comportement non ohmique aussi bien lors de mesures sur des SWNT (Single-Walled Nanotubes) individuels [Tans 1997, Bockrath 1997, Martel 1998, Bockrath 1999], des MWNT (Multi-Walled Nanotubes) individuels [Bachtold 1999, Schönenberger 1999] ou des NTCs en fagots (« bundles » – groupements de quelques NTCs les uns à côté des autres) [Bockrath 1997] (Fig. 5.1a). Ce comportement est lié à leur géométrie fortement anisotrope, où le confinement des porteurs de charge – les électrons – donne des propriétés mésoscopiques aux NTCs.

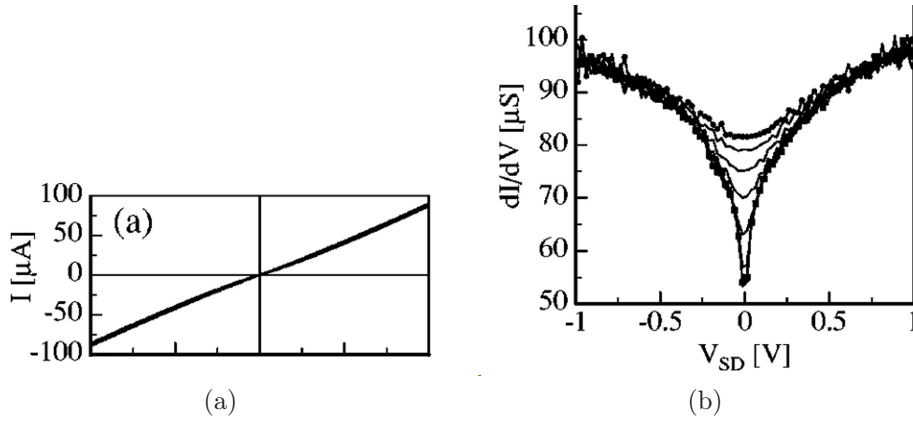


FIGURE 5.1 – Comportement non-ohmique des NTCs ((a) courbe I-V d'un fagot de NTCs ; (b) anomalie à tension nulle (ZBA) entre 2,5 et 250 K – Source : Fig. 2.a de [Hunger 2004])

On remarque notamment le phénomène d'anomalie à tension nulle (Zero Bias Anomaly – ZBA) mis en évidence par S. J. Tans et al. sur des SWNTs [Tans 1997], où la conductance g chute brutalement lorsque les énergies électriques eV (e charge d'un électron) et thermique kT (k constante de Boltzmann) du système sont suffisamment basses (Fig. 5.1b).

Différentes mesures sur des MWNTs individuels [Kanda 2004, Dayen 2005, Dayen 2009] ont montré que la conductance $g(V, T)$ suit une loi d'échelle, décrite simplement par son comportement asymptotique (Éq. 5.1a, 5.1b, Fig. 5.3a et 5.3b).

$$eV \ll kT \implies g(T) = g_T \cdot T^\alpha \quad (5.1a)$$

$$eV \gg kT \implies g(V) = g_V \cdot V^\alpha \quad (5.1b)$$

On remarque que les deux équations 5.1a et 5.1b utilisent le même coefficient α . De plus, leur pré-facteurs g_T et g_V sont des fonctions de α telles que :

$$\log(g_T(\alpha)) \simeq \log((k/e)^\alpha \cdot g_V(\alpha)) \simeq -a - b \cdot \alpha \quad (5.2)$$

avec a, b constantes de \mathbb{R}^{+*} (Fig. 5.2)

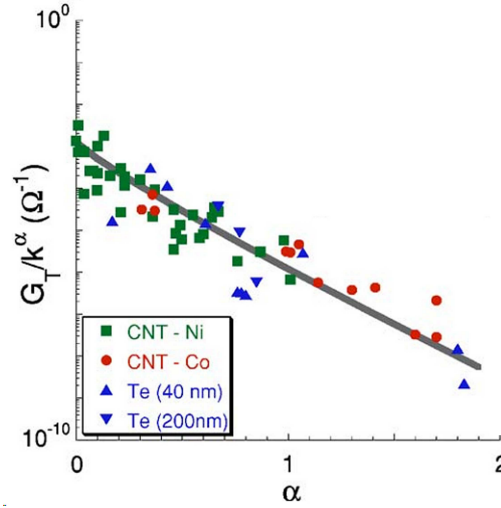


FIGURE 5.2 – Conductance de NTCs (contactés par Ni et Co) en fonction du paramètre α (a et b de l'Éq. 5.2 tels que $a = 8$ et $b \simeq 3$ – Source : Fig. 2.b de [Dayen 2005])

Lorsque les points de mesures sont rassemblés en une fonction f telle que :

$$gT^{-\alpha} = f(eV/kT) \quad (5.3)$$

on obtient une description de la transition entre les deux régimes asymptotiques (Fig. 5.3c).

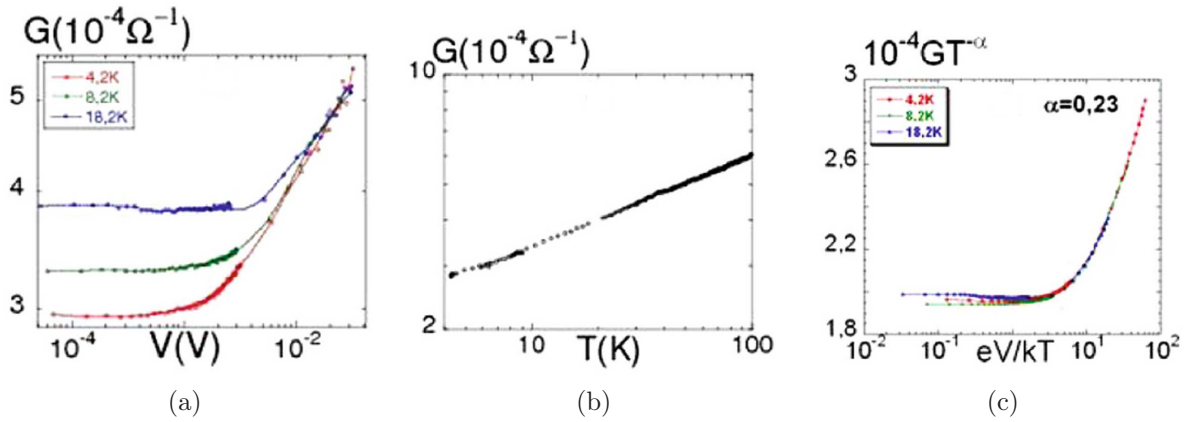


FIGURE 5.3 – Loi d'échelle de la conductance en (V,T) de MWNT individuels ((a) conductance en fonction de la tension V ; (b) conductance en fonction de la température T ; (c) courbe $gT^{-\alpha} = f(eV/kT)$ – Source : Fig. 3 de [Dayen 2009])

Des mesures faites sur des fagots de NTCs [Bockrath 1999, Yi 2003, Hunger 2004] montrent que ces lois de puissance et cette loi d'échelle en (V,T) apparaissent (Fig. 5.4) également dans un système plus complexe qu'un seul NTCs. Les équations utilisées pour modéliser ces propriétés électriques sont les mêmes que pour les NTCs individuels.

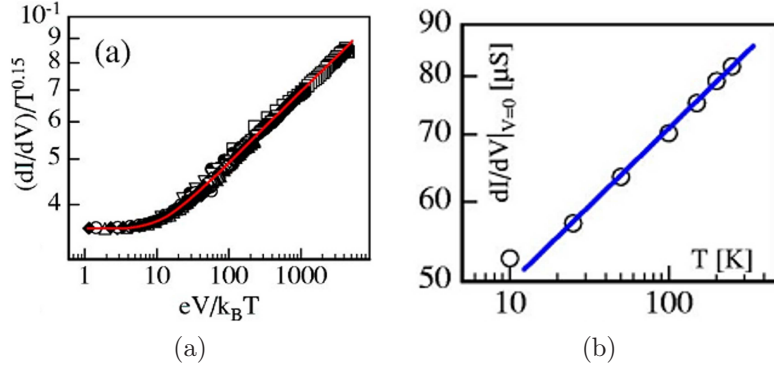


FIGURE 5.4 – Comportement de la conductance dans des fagots de NTCs ((a) courbe d'Éq. 5.3 ; (b) loi de puissance en température – Source : Fig. 3.a de [Hunger 2004])

La seconde propriété observée est un comportement typique de localisation faible (Weak Localization – WL), dû au faible diamètre des NTCs, inférieur à la longueur de cohérence de phase l_ϕ [Langer 1996, Schönenberger 1999, Liu 2001, Dayen 2005, Dayen 2009]. Ce phénomène est mis en évidence par la mesure d'une magnéto-conductance positive g_{WL} , diminuant lorsqu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux NTCs, et tendant vers zéro lorsque le champ appliqué tend vers l'infini.

$$g = g_\infty - g_{WL} \quad (5.4)$$

avec $g_{WL} > 0$.

Pour les NTCs non désorganisés (refs Kang, Tarkainen), la localisation faible est de type 1D, l'expression de la magnéto-conductance s'écrivant sous la forme :

$$g_{WL} = \frac{\sigma_0}{\sqrt{l_\phi^{-2} + \frac{W^2}{3l_m^4}}} \quad (5.5)$$

avec $l_m = \sqrt{\hbar/(eH)}$ la longueur magnétique, W le rayon du nanotube et $\sigma_0 = A.e^2/(\pi.\hbar.L)$ (A la transparence du contact, L la longueur du nanotube).

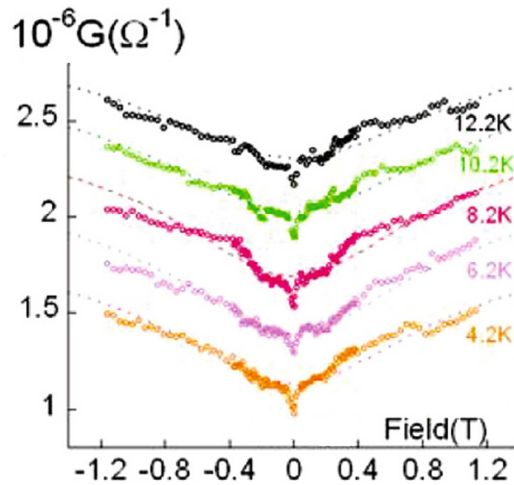


FIGURE 5.5 – Conductance en fonction d'un champ magnétique appliqué perpendiculairement à des MWNTs individuels (Source : Fig. 7.a [Dayen 2009])

L'explication physique de ce comportement de localisation faible est la suivante : les électrons au cours de leur mouvement Brownien entrent en collision élastiques avec les défauts de la structure, et forment des boucles. Lorsque cette boucle est de taille inférieure à la longueur de cohérence de phase, les électrons interfèrent avec eux-mêmes. Cet effet diminue la conductance au travers du matériau d'une quantité g_{WL} .

Lorsqu'un champ magnétique H est appliqué perpendiculairement à l'axe des NTCs, l'interférence des électrons avec eux-mêmes est progressivement détruite, se traduisant par une diminution de g_{WL} (Éq. 5.5) ; cette magnéto-conductance finit par s'annuler à champ magnétique infini (le calcul du comportement asymptotique de la conductance est détaillé en Annexe D). La longueur de cohérence de phase l_ϕ peut s'écrire sous la forme d'une fonction de la température qui suit la formule Altshuler-Aronov-Khmelnitski (Fig.5.6a) :

$$l_\phi(T) \propto T^{-1/3} \quad (5.6)$$

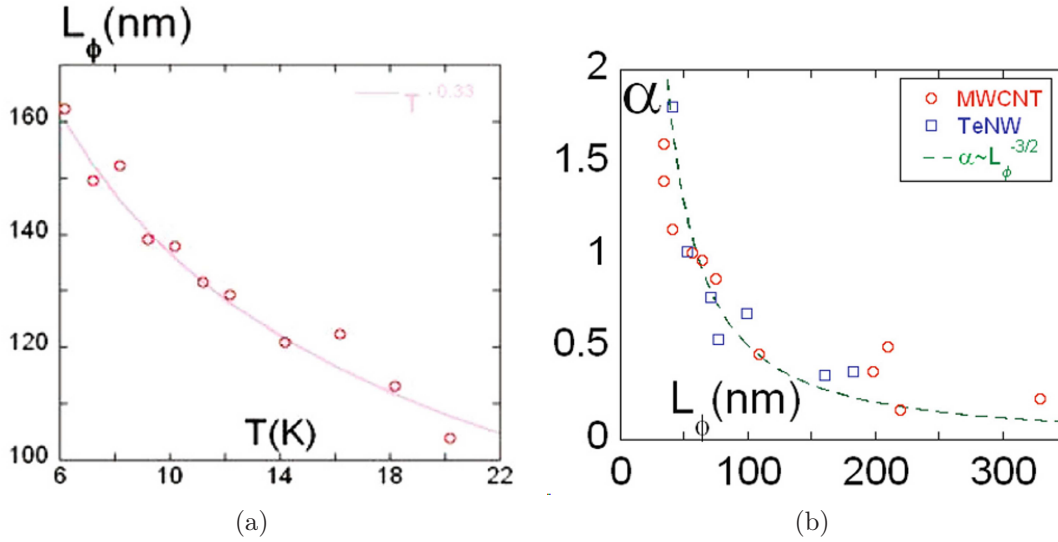


FIGURE 5.6 – Relations de la cohérence de phase l_ϕ avec la température T (a) et le coefficient α (b) (Source : Fig. 7.b et 8 de [Dayen 2009])

Enfin, on peut lier les paramètres caractéristiques de chacun de ces deux phénomènes, α et l_ϕ , par une loi caractéristique (Fig.5.6b) :

$$l_\phi(\alpha) \propto \alpha^{3/2} \quad (5.7)$$

5.2 Dispositif et réglages

Le dispositif de mesure en géométrie longitudinale a déjà été décrit précédemment (voir Chap 2). Les échantillons sont contactés par des fils d'aluminium avec de la laque d'argent, produisant une dispersion de la taille du contact (surface de contact de $0,8 \pm 0,5 \text{ mm}^2$). Deux échantillons sont étudiés PE11E et GI114I ; chacun de ces échantillons a fait l'objet de plusieurs contacts afin d'étudier la répétabilité de la mesure. Les résultats présentés ci-dessous ont été choisis comme représentant les extrémités de la gamme des mesures, la plus grande conductance mesurée correspondant à l'un des contacts sur PE11E, et la plus faible conductance à l'un des contacts sur GI114I.

Les mesures du transport électrique sont faites en deux temps : dans le premier temps, on fait

varier l'intensité du courant I à différents paliers de température T ; dans un second temps on fait varier l'intensité d'un champ magnétique H perpendiculaire à la direction de propagation du courant, à différents paliers de température. La conductance, notée G pour la différencier de la conductance mésoscopique g , est calculée à partir des données numériques du dispositif expérimental sur des mesures statiques, et donc est obtenue par le rapport entre l'intensité du courant I et la tension appliquée V : $G = I/V$. La conductance dynamique obtenue à partir des points de mesures successives à température constante ($[I(i+1) - I(i)]/[V(i+1) - V(i)]$) a des valeurs similaires, ce qui justifie l'utilisation de la définition statique de la conductance.

5.3 Résultats expérimentaux

5.3.1 Conductance en fonction de (V,T)

Lorsque l'on mesure les valeurs de la conductance G à tension constante sur les échantillons du matériau composite (Fig. 5.7a, 5.7b), on observe que les points expérimentaux décrivent une courbe en loi de puissance en α de la température T , de quelques kelvins à quelques dizaines de kelvins. À plus haute température, on observe que les points divergent de cette courbe – la valeur de température où commence la divergence varie selon les échantillons mesurés, : ainsi, sur la Fig. 5.7a, cette divergence a lieu après 50 K, alors que pour la Fig. 5.7b on l'observe dès 20 K (mais devient significative qu'après environ 35 K). Ceci correspond donc à un régime asymptotique de T tendant vers 0.

De même, les valeurs de la conductance à température constante tendent vers une asymptote qui est elle aussi une loi de puissance en α , mais en tension. On observe que la coïncidence entre les points mesurés et la courbe ajustée est moins claire que pour la loi en température, suggérant un régime V tendant vers l'infini qui n'est pas complètement atteint. On remarque que la quantité de points vers les fortes tensions est limitée par des contraintes matérielles de l'appareil.

Enfin, si l'on trace la courbe $GT^{-\alpha} = f(eV/kT)$, on observe que les points se rassemblent autour de deux asymptotes (Fig. 5.7e, 5.7f), avec une zone de transition très restreinte.

Alors même que les deux échantillons dont les mesures sont présentées sur la Fig. 5.7 ont des conductances très différentes (presque deux ordres de grandeur d'écart), leur apparence est très similaire. La valeur de leur coefficient α , en revanche, diffère. Les résultats expérimentaux présentés ici correspondent à la plus grande et la plus petite conductance parmi différentes séries de mesures, et donc respectivement au plus petit et au plus grand coefficient α .

5.3.2 Conductance en fonction de (H,T)

On observe l'existence d'une magnéto-résistance négative créée par le champ magnétique H (Fig. 5.8a, 5.8b). La courbe présente deux asymptotes, l'une pour H tendant vers 0, l'autre pour H tendant vers l'infini (le calcul de ces asymptotes est détaillé en Annexe D).

Les courbes ajustées des Fig. 5.8a et 5.8b (valeur numérique des paramètres d'ajustement en Annexe E, Tab. E.3 et E.4) font intervenir la longueur de la cohérence de phase l_ϕ , dont les valeurs en fonction de chaque palier de température sont reportées sur les Fig. 5.8c et 5.8d (valeurs numériques du coefficient C_3 de la fonction d'ajustement $l_{\phi i}(T) = C_3.T^{-1/3}$ (Éq. 5.6) en Annexe E, Tab. E.7).

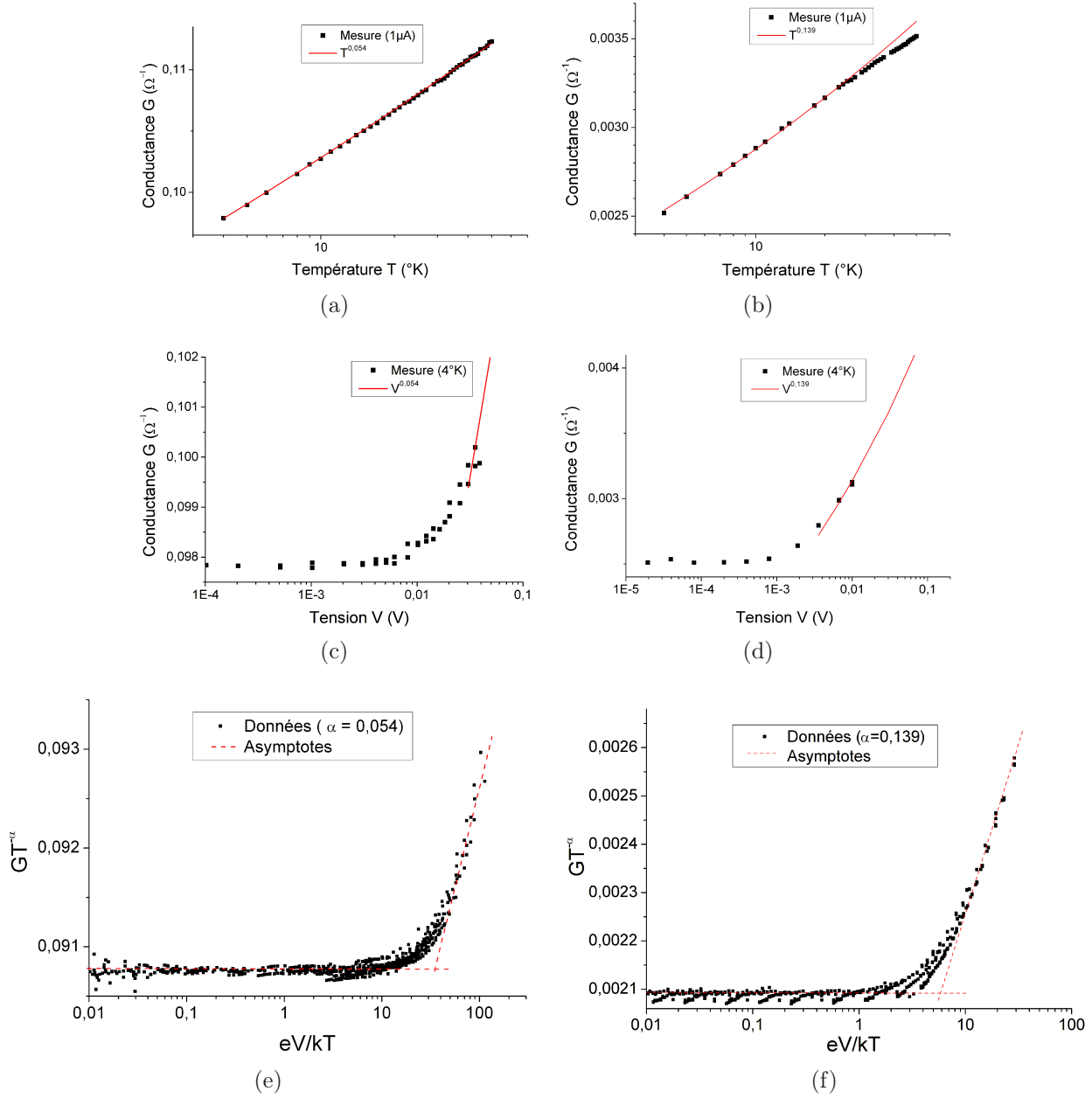


FIGURE 5.7 – Mesures longitudinales à température et tension variable sur les échantillons PE11E ((a), (c), (e)) et GI114I ((b), (d), (f)) et ajustement des lois de puissances associées ((a), (b) conductance en fonction de la température à tension fixée ; (c), (d) conductance en fonction de la tension à température fixée ; (e), (f) loi d'échelle de la conductance)

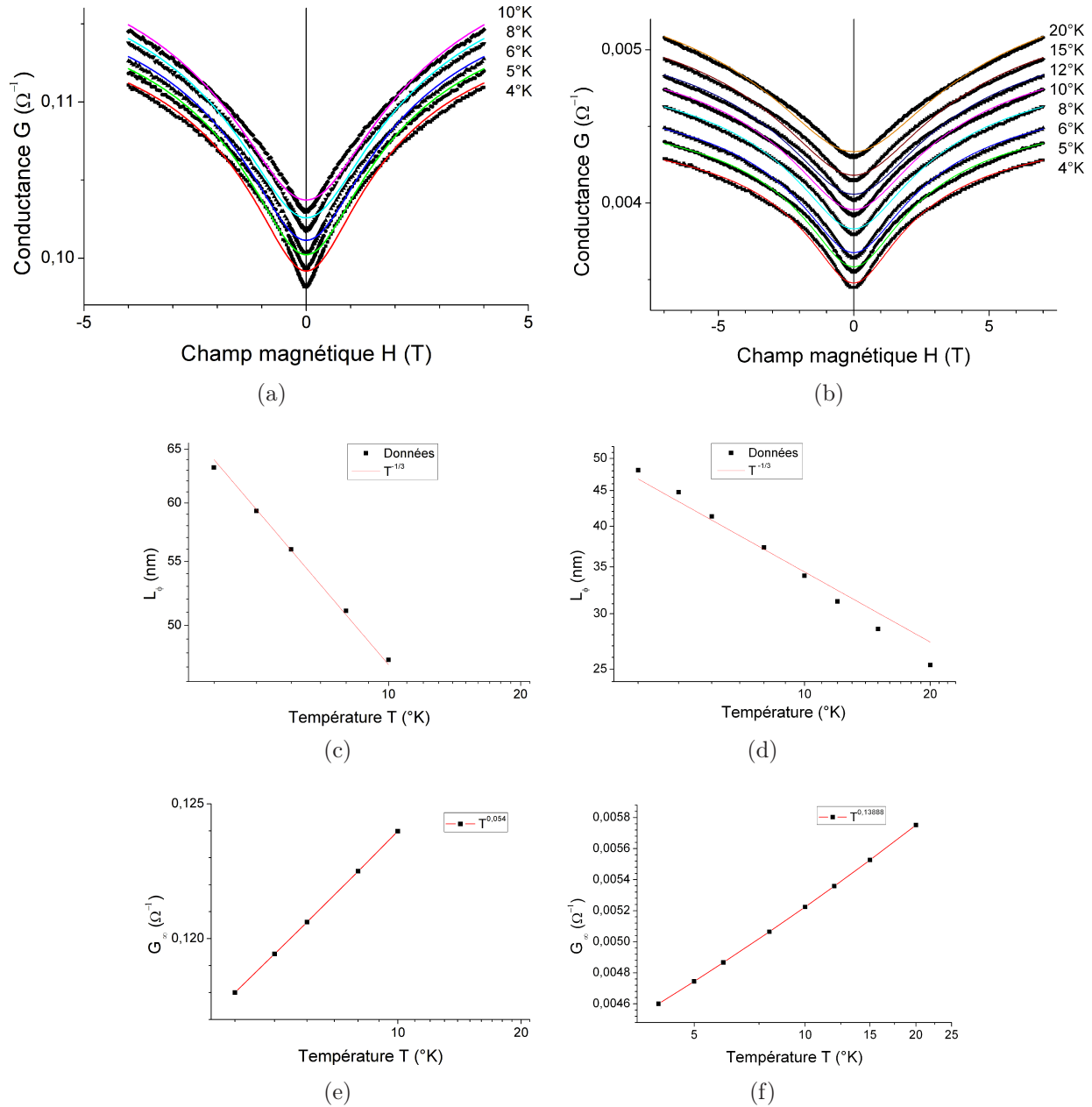


FIGURE 5.8 – Mesures longitudinales à champ magnétique et température variable sur les échantillons PE11E ((a), (c), (e)) et GI114I ((b), (d), (f)) ((a), (b) conductance en fonction du champ magnétique à différentes températures, et ajustements (Éq. 5.15) associées ; (c), (d) longueur de cohérence de phase en fonction de la température et loi de puissance $T^{-1/3}$; (e), (f) loi de puissance T^{α_0} appliquée à la conductance à champ magnétique infini)

5.4 Discussion

Les résultats précédents montrent une grande similarité avec le comportement de transport électrique des nano-objets individuels à une température similaire : on peut comparer la Fig. 5.7 avec la Fig. 5.3, et la Fig. 5.8 avec la Fig. 5.5. De plus, des mesures de l'intensité du courant en fonction de la tension effectuées par CS-AFM (Annexe B) montre des objets conducteurs à comportement non-linéaire, ainsi que des ZBA dès la température ambiante. Cependant, ces mesures n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique en raison d'un doute quant à la validité des résultats à cause de contraintes techniques de l'appareil de mesure. Cela tend à montrer là aussi une similarité entre les résultats sur le matériau composite à l'échelle macroscopique, et les résultats locaux à l'échelle d'un ou de quelques nano-objets individuels.

Pour comprendre cette similarité, on remarque que le matériau composite est formé par de multiples branches électriques parallèles (les nanotubes), et donc que la conductance globale G du matériau sera la somme des conductances g des branches individuelles. Celles-ci sont obtenues par les mesures CS-AFM sous la forme d'une distribution $\rho(g)$ (Fig. 5.9). Pour simplifier la résolution analytique des calculs, cette distribution est approximée comme une fonction uniforme entre deux bornes (ou fonction créneau).

$$\rho(g) = \tilde{\rho} \cdot [H(g_0 - g) - H(g_1 - g)] \quad (5.8)$$

avec H la fonction de Heaviside et $\tilde{\rho}$ une constante.

D'après l'Éq. 5.2, on a $\log(g) \simeq -a - b \cdot \alpha$: donc si la distribution des g peut être approximée par une fonction uniforme entre deux bornes, alors il en est de même pour la distribution des $\log(g)$ et donc pour la distribution $\rho_g(\alpha)$ des α .

$$\rho_g(\alpha) = \rho_g(\log[g(\alpha)]) \simeq \rho_g(\alpha) \cdot [H(\alpha_0 - \alpha) - H(\alpha_1 - \alpha)] \quad (5.9)$$

avec H la fonction de Heaviside et ρ_g une constante.

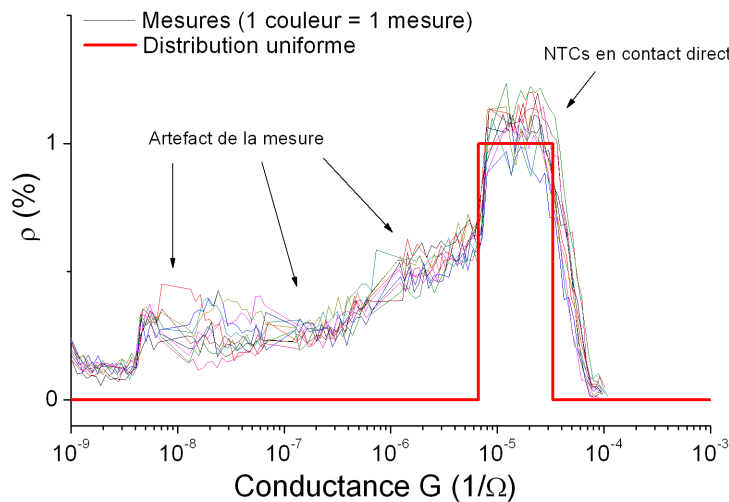


FIGURE 5.9 – Distribution de la conductance g sur la surface du matériau composite à partir des mesures CS-AFM (voir Chap. 4) et distribution uniforme approchée utilisée pour le calcul analytique

5.4.1 Intégration des lois modélisant la variation en (T,V)

Si l'on intègre la conductance sur la distribution $\rho_g(\alpha)$, on obtient

$$G(X) = 10^{-a} \cdot \rho_g \int_{\alpha_0}^{\alpha_1} 10^{\alpha \cdot \log(X/10^b)} d\alpha \quad (5.10)$$

avec $X \equiv T$ à faible tension, et $X \equiv (e/k).V$ à forte tension. Le changement de variable en X permet d'effectuer le calcul pour les deux régimes asymptotiques et non pour toute la fonction $f(\frac{eV}{kT})$.

$$G(X) = \frac{\rho_g \cdot 10^{-a}}{b - \log(X)} (X^{\alpha_0} \cdot 10^{-b \cdot \alpha_0} - X^{\alpha_1} \cdot 10^{-b \cdot \alpha_1}) \quad (5.11)$$

Ceci peut aussi s'écrire $G(X) = \frac{\rho_g \cdot 10^{-a}}{b - \log(X)} \cdot 10^{-\alpha_0 \cdot (b - \log(X))} \cdot [1 - 10^{-(\alpha_0 - \alpha_1) \cdot (b - \log(X))}]$; or $\alpha_0 \ll \alpha_1$ donc $1 - 10^{-(\alpha_0 - \alpha_1) \cdot (b - \log(X))} \simeq 1 - 10^{-\alpha_1 \cdot (b - \log(X))}$. $\alpha_1 \gg 1$ et $b - \log(X) > 0$ donc $1 - 10^{-\alpha_1 \cdot (b - \log(X))} \simeq 1$. De plus, la variation de $B = b - \log(X)$ est négligeable devant la variation de X donc $G(X) \simeq \frac{\rho_g}{B} \cdot 10^{-a} \cdot 10^{-\alpha_0 \cdot (b - \log(X))}$ d'où $G(X) \simeq 10^{-(a - \log(\frac{\rho_g}{B})) - b \cdot \alpha_0} \cdot X^{\alpha_0}$ On obtient alors

$$G(X) \simeq G_X \cdot X^{\alpha_0} \quad (5.12)$$

avec G_X tel que $\log(G_X) = -\tilde{a} - b \cdot \alpha_0$, $\tilde{a} = a - \log(\frac{\rho_g}{B})$.

C'est ce que l'on observe sur les Fig. 5.7a à 5.7d.

On a donc bien le même type de loi d'échelle (V, T) pour les mesures macroscopiques : tous les points se rassemblent en une courbe unique $G(T, V) \cdot T^{-\alpha} = f(\frac{eV}{kT})$ (Fig. 5.7e et 5.7f), montrant les deux régimes asymptotiques et la transition entre ces deux régimes. On remarque notamment que cette transition est assez rapide – de manière similaire à la courbe pour les nano-objets individuels – et que l'on observe relativement peu de points dans le régime haute tension. Ceci est dû à la faible résistance liée à l'aire de la surface de contact utilisée. Il en résulte un faible nombre de points expérimentaux dans les Fig. 5.7c et 5.7d pouvant être ajustés.

5.4.2 Intégration des lois modélisant la variation du champ magnétique

On a vu précédemment (Éq. 5.7) qu'il existe une relation entre la longueur de cohérence de phase l_ϕ et le coefficient α , et que cette relation prend la forme d'une loi de puissance. La distribution uniforme des α est donc elle aussi conservée pour les l_ϕ ; on peut donc intégrer les lois mésoscopiques de la localisation faible sur une distribution uniforme ρ_ϕ .

L'Éq. 5.5 donne :

$$G_{WL} = \sigma_0 \cdot \rho_\phi \int_{l_{min}}^{l_{max}} \frac{dl_\phi}{\sqrt{l_\phi^{-2} + \frac{W^2}{3 \cdot l_m^4}}} \quad (5.13)$$

C'est-à-dire

$$G_{WL} = \frac{\sigma_0 \cdot \rho_\phi}{c \cdot H^2} \cdot (\sqrt{1 + c \cdot l_{max}^2 \cdot H^2} - \sqrt{1 + c \cdot l_{min}^2 \cdot H^2}) \quad (5.14)$$

Avec $c = W^2 \cdot e^2 / (3 \cdot \hbar^2)$ (on assimile par simplification la distribution des rayons W des NTCs à sa valeur moyenne). Les ajustements sur les résultats expérimentaux (Fig. 5.8a et 5.8b) montrent que la contribution du l_{min} est négligeable, on suppose donc que $l_{min} \rightarrow 0$. On a donc :

$$G = G_\infty - \frac{\sigma_0 \cdot \rho_\phi}{c \cdot H^2} \cdot (\sqrt{1 + c \cdot l_{max}^2 \cdot H^2} - 1) \quad (5.15)$$

Cette équation est utilisée dans les courbes ajustées des Fig. 5.8a et 5.8b. On remarque que l'équation possède trois paramètres ajustables : G_∞ , $\frac{\sigma_0 \cdot \rho_\phi}{c}$ et $c \cdot l_{max}^2$. Pour limiter l'incertitude du calcul d'ajustement, la conductance G_∞ est supposée suivre la même loi de puissance que $G(H = 0)$: sa valeur pour 4 K est ajustée à partir de la courbe d'Éq. 5.15 à $T = 4$ K ; les valeurs pour les températures supérieures sont fixées par l'équation de puissance en température $G_\infty = G_{T_\infty} \cdot T^{\alpha_0}$ (Fig. 5.8e, 5.8f) déterminée précédemment.

La validité des valeurs des paramètres d'ajustement obtenues est confortée par les graphes des l_ϕ en fonction des α (Fig. 5.8c et 5.8d), où les valeurs de longueur de cohérence de phase obtenues à partir du paramètre d'ajustement $c \cdot l_{max}^2$ pour chaque palier de température suivent la loi AAK (Éq. 5.6).

Le dernier paramètre d'ajustement, $P2 = \sigma_0 \cdot \rho_\phi / c$, c'est-à-dire $(3 \cdot A \cdot \hbar \cdot \rho_\phi) / (\pi \cdot L \cdot W^2)$, montre l'existence d'une loi empirique où les points de données forment une loi linéaire de la température (Fig. 5.10 - les valeurs numériques des coefficients de la loi linéaire c_1 et c_2 sont rapportées dans l'annexe E, Tab. E.6). Si l'on simplifie l'expression de P2 en retirant les termes invariants en fonction de la température, on obtient $A \cdot \rho_\phi$ fonction linéaire de T.

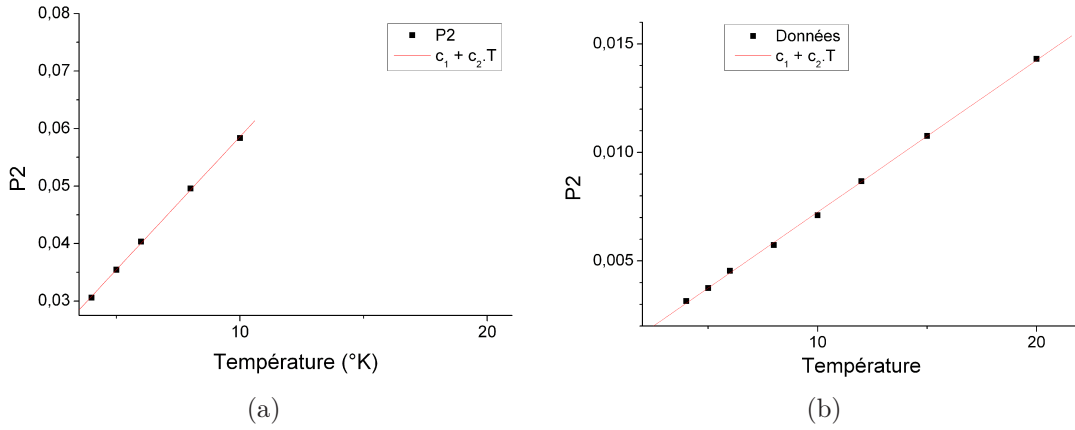


FIGURE 5.10 – $P2 = \sigma_0 \cdot \rho_\phi / c = (3 \cdot A \cdot \hbar \cdot \rho_\phi) / (\pi \cdot L \cdot W^2)$ en fonction de la température, et ajustement linéaire associé ((a) échantillon PE11E ; (b) échantillon GI114I)

Le comportement de la courbe ajustée à plus haute valeur de champ magnétique peut être observée sur la Figure 5.11 : on observe que les points expérimentaux sont encore loin de l'asymptote à G_∞ – la courbe ajustée ($T=4$ K) atteint 95% de l'écart à 46,27 T. Il est donc difficile de reporter une valeur exacte de la conductance à champ infini, ce qui justifie le recours à une valeur estimée comme mentionné précédemment.

On définit l'amplitude de la magnéto-conductance relative comme $\frac{G_\infty - G_0}{G_\infty}$. On s'attend à ce que cette valeur tende vers zéro lorsque la température augmente – l'effet disparaissant lorsque l'on s'approche de la température ambiante. Cependant aussi bien la magnéto-conductance relative mesurée que celle obtenue à partir des courbes simulées montrent (Fig. 5.12) qu'une valeur plus ou moins constante sur la gamme de température mesurée. Ceci diffère significativement des mesures faites précédemment sur des nano-objets individuels, où l'effet disparaissait après quelques dizaines de degrés kelvins [Dayen 2006]. Ceci est probablement dû à l'effet de moyenne de la grande quantité de NTCs mis en jeu, où une partie des NTCs possèdent une magnéto-conductance à des températures plus importantes que d'autres.

La valeur de cette magnéto-conductance relative (entre 15 et 25%) est forte pour un phénomène de type perturbatif, mais est similaire aux valeurs des nano-objets individuels.

Enfin, tout comme pour les mesures de $G(V, T)$, on observe que les données présentées relatives à la localisation faible restent très similaires d'un échantillon sur l'autre d'un point de

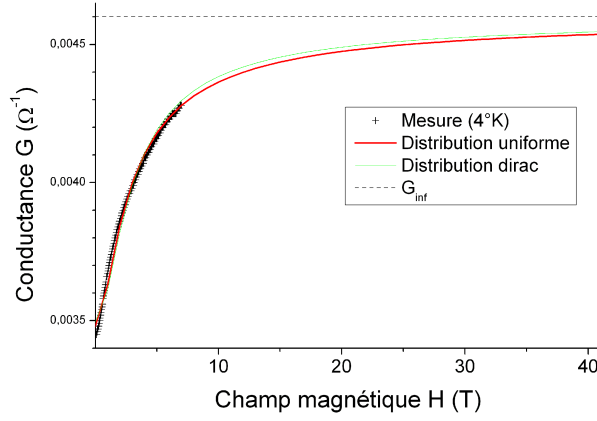


FIGURE 5.11 – Conductance en fonction du champ magnétique : comportement des courbes ajustées à fort champ

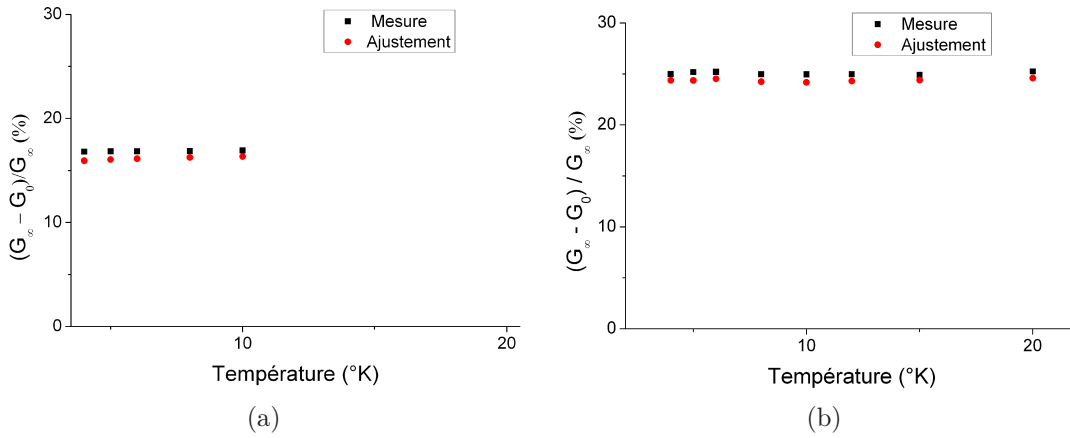


FIGURE 5.12 – Magnétorésistance relative en fonction de la température ((a) échantillon PE11E ; (b) échantillon GI114I)

vue qualitatif, ce qui montre la robustesse des lois obtenues sur une large gamme de valeurs de conductance.

5.5 Mesures de conductance électrique transverse aux NTCs

On compare ici (Fig. 5.13, 5.14) les mesures longitudinales de l'échantillon PE11E montrées précédemment avec des mesures de conductances faites dans le sens transverse aux VACNTs, pour le même échantillon.

Il apparaît que les résultats, aussi bien pour les mesures en (V, T) que pour les mesures en champ magnétique, restent similaires. Le contact nanotube à nanotube a donc, de manière surprenante, un effet négligeable sur les lois observées. Ceci signifie que si la nature unidimensionnelle des NTCs composant le matériau permet la création des propriétés de transport observés, le matériau composite dans son ensemble et à l'échelle macroscopique semble tendre vers un comportement isotropique. La composante transverse de la conduction va donc se comporter comme une conduction purement longitudinale d'une longueur supérieure à l'épaisseur de l'échantillon. En effet, la conduction transverse consiste en une conduction le long des NTCs entre chaque contact NTC/NTC : ce chemin étant bien plus indirect que lors

d'une conduction purement longitudinale, la distance parcourue est donc plus importante. Puisque les contacts latéraux n'ont pas d'effet sur les propriétés mésoscopiques de la conduction à basse température, on peut alors se demander s'il en est de même à température ambiante. Cependant, les mesures effectuées ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer ceci.

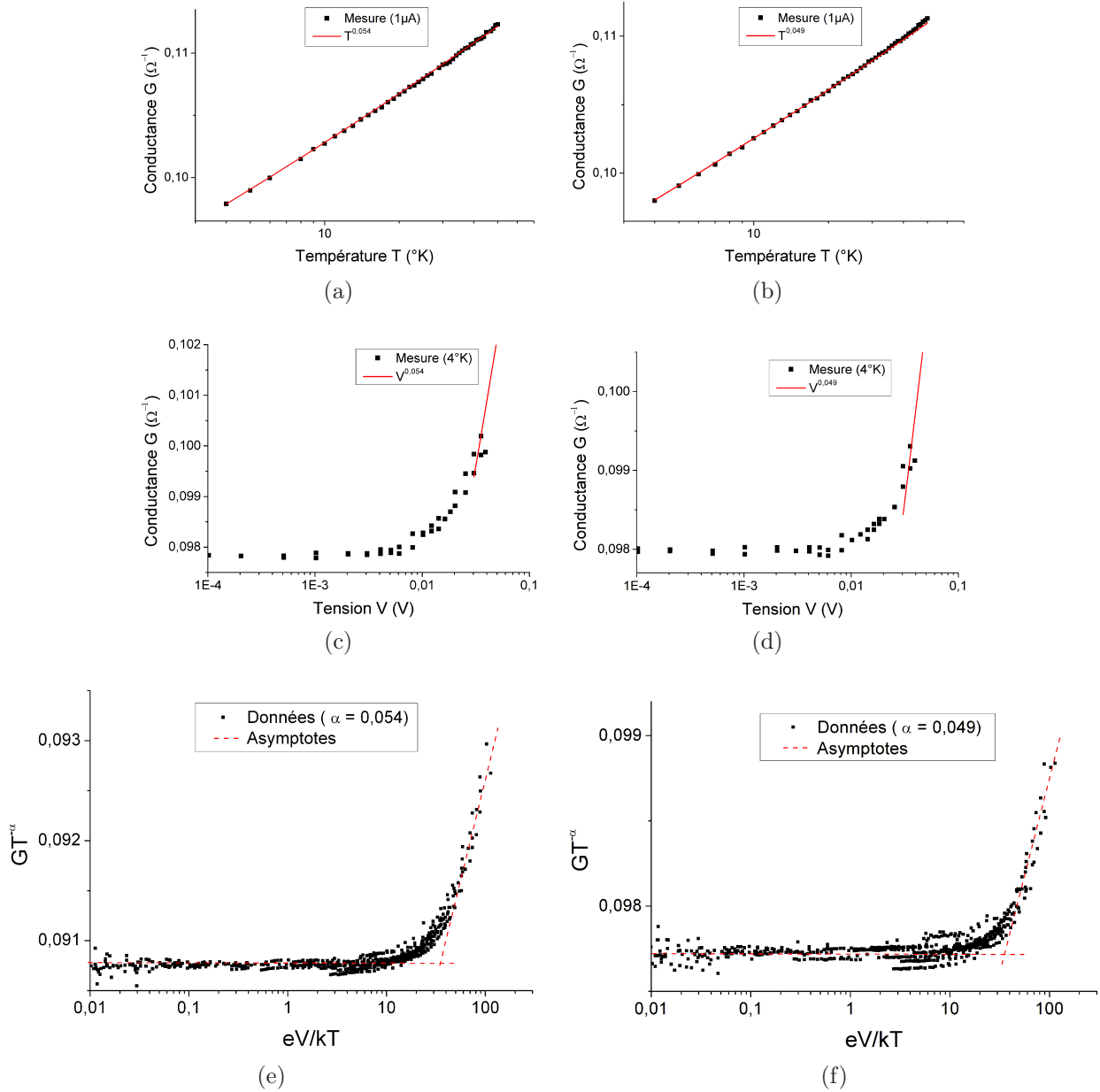


FIGURE 5.13 – Comparaison de la conductance longitudinale de l'échantillon PE11E avec la conduction transverse ((a) Fig. 5.7a, (c) Fig. 5.7c, (e) Fig. 5.7e ; (b), (d), (f) mesures transverses, respectivement de la conductance en fonction de la température, de la tension, et loi d'échelle en (V, T))

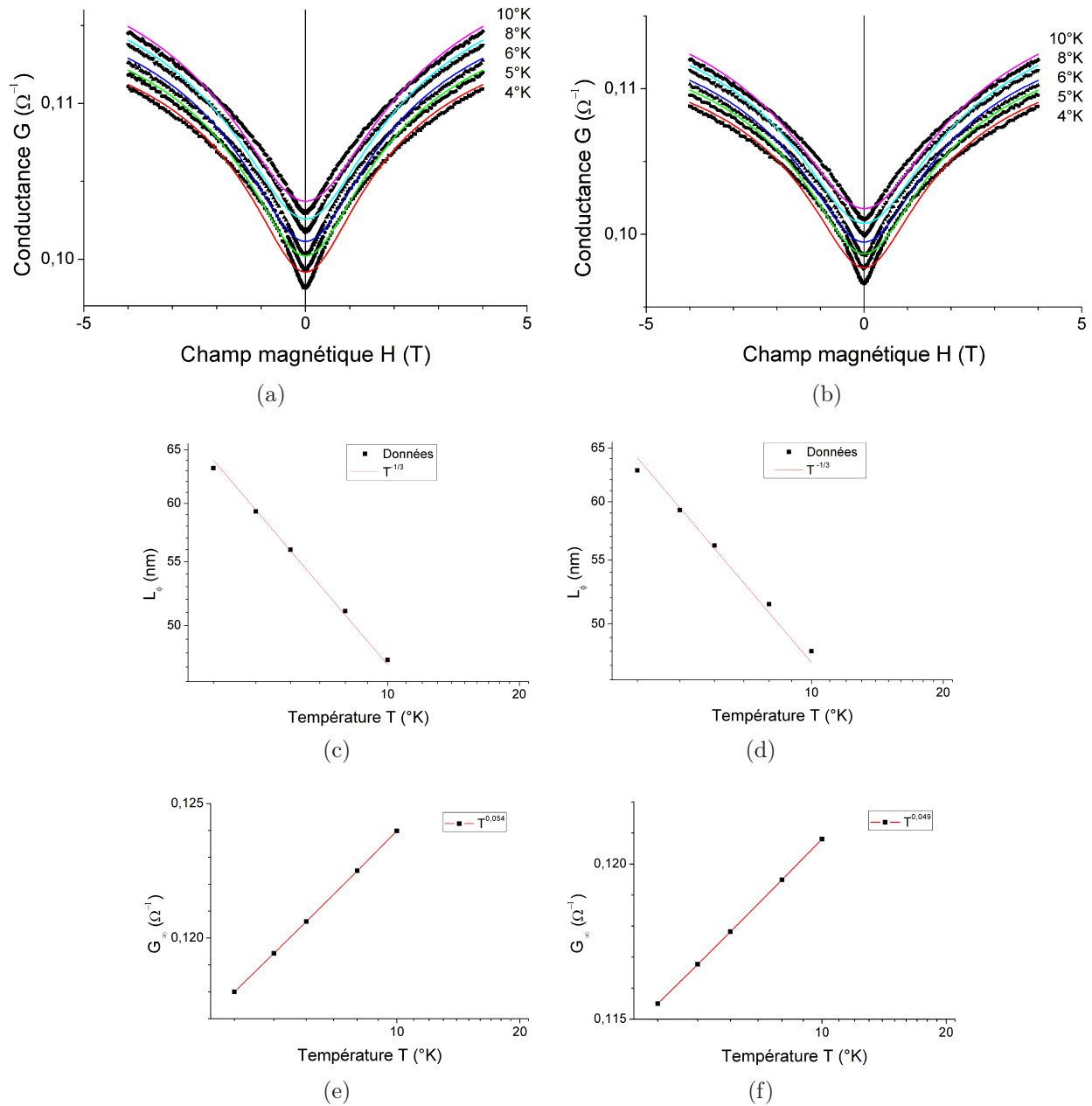


FIGURE 5.14 – Comparaison de la conductance longitudinale de l'échantillon PE11E avec la conduction transverse ((a) Fig. 5.8a, (c) Fig. 5.8c, (e) Fig. 5.8e ; (b), (d), (f) mesures transverses, respectivement de la conductance en fonction du champ magnétique, de la longueur de cohérence de phase en fonction de la température, et loi de puissance en température pour la conductance à champ magnétique infini)

5.6 Comparaison entre la distribution uniforme et dirac

Comme mentionné au début du chapitre, la littérature fait état de mesures sur des fagots de NTCs et montre (Fig. 5.4) que ceux-ci peuvent être modélisés directement avec les lois mésoscopiques. Ces résultats ne sont pas contradictoires avec la méthode utilisée pour retrouver les lois de comportement de la conductance dans un groupement de NTCs verticalement alignés décrite pour le matériau composite. En effet, utiliser les lois mésoscopiques sur les fagots de NTCs est équivalente à procéder à une intégration de ces lois sur une distribution de Dirac α et de l_ϕ – qui est une forme particulière de distribution uniforme où les bornes tendent vers un même point. La fonction de Dirac s'écrit alors $\rho_X \cdot \delta(X - X_0)$ avec $X = \alpha$ ou L_ϕ .

$$G = \rho_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\alpha - \alpha_0) g(\alpha) d\alpha = \rho_\alpha \cdot g(\alpha_0) \quad (5.16)$$

$$G_{WL} = \rho_\phi \int_{-\infty}^{\infty} \delta(L_\phi - L_{\phi_0}) g_{WL}(L_\phi) dL_\phi = \rho_\phi \cdot g_{WL}(L_{\phi_0}) \quad (5.17)$$

On remarque cependant que cette approximation de distribution ne représente pas aussi bien la variation de la conductance en fonction du champ magnétique qu'avec la distribution uniforme (Fig. 5.15).

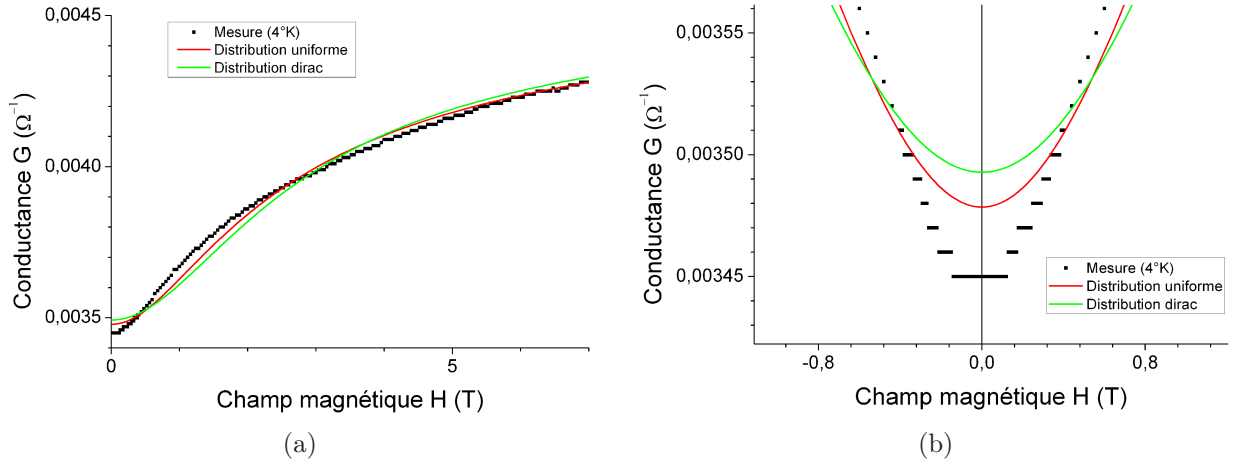


FIGURE 5.15 – Comparaison de l'ajustement par l'Éq. 5.15 (distribution uniforme) et l'Éq. 5.17 (distribution dirac) ((a) vue globale, (b) vue approchée autour du champ magnétique nul)

Ceci montre donc qu'en prenant une distribution plus simplifiée, on diminue la qualité de l'ajustement ; il est donc raisonnable de penser qu'à l'inverse, l'utilisation d'une distribution plus proche de la distribution réelle améliorera l'ajustement et diminuera l'écart entre les points expérimentaux et la courbe simulée à partir des équations calculées (Fig. 5.15b).

5.7 Relations entre les paramètres

Une loi empirique se dégage entre α_0 et les dimensions du contact et de l'épaisseur de l'échantillon (Fig. 5.16a) : $\alpha_0 = Cst * (L/S)$, avec L l'épaisseur de l'échantillon (i.e. la longueur des nanotubes) et S la surface de contact (la dispersion des points autour de la courbe ajustée est principalement causée par l'incertitude sur la valeur de la surface de contact). Cela signifie que l'on peut faire varier la valeur du paramètre α_0 dans un même échantillon de matériau composite en contrôlant la taille du contact électrique. En particulier, cela permet de tracer la loi $\log(G_T) = -\tilde{a} - b.\alpha_0$ (Fig. 5.16b) et ainsi obtenir une estimation de \tilde{a} et de b : $\tilde{a} \simeq 0,2$ et $b \simeq 18$. Plus de points de mesures seraient nécessaires pour avoir une estimation plus précise de ces coefficients.

On retrouve également la relation $l_\phi(\alpha) \propto \alpha_0^{3/2}$ (Éq. 5.7, Fig. 5.16c), ce qui confirme la validité de la transition entre les distributions uniformes de G , α et l_ϕ effectuées précédemment. Puisque la longueur de cohérence de phase est liée avec le coefficient α , il peut donc lui aussi être contrôlé par la variation de la surface du contact.

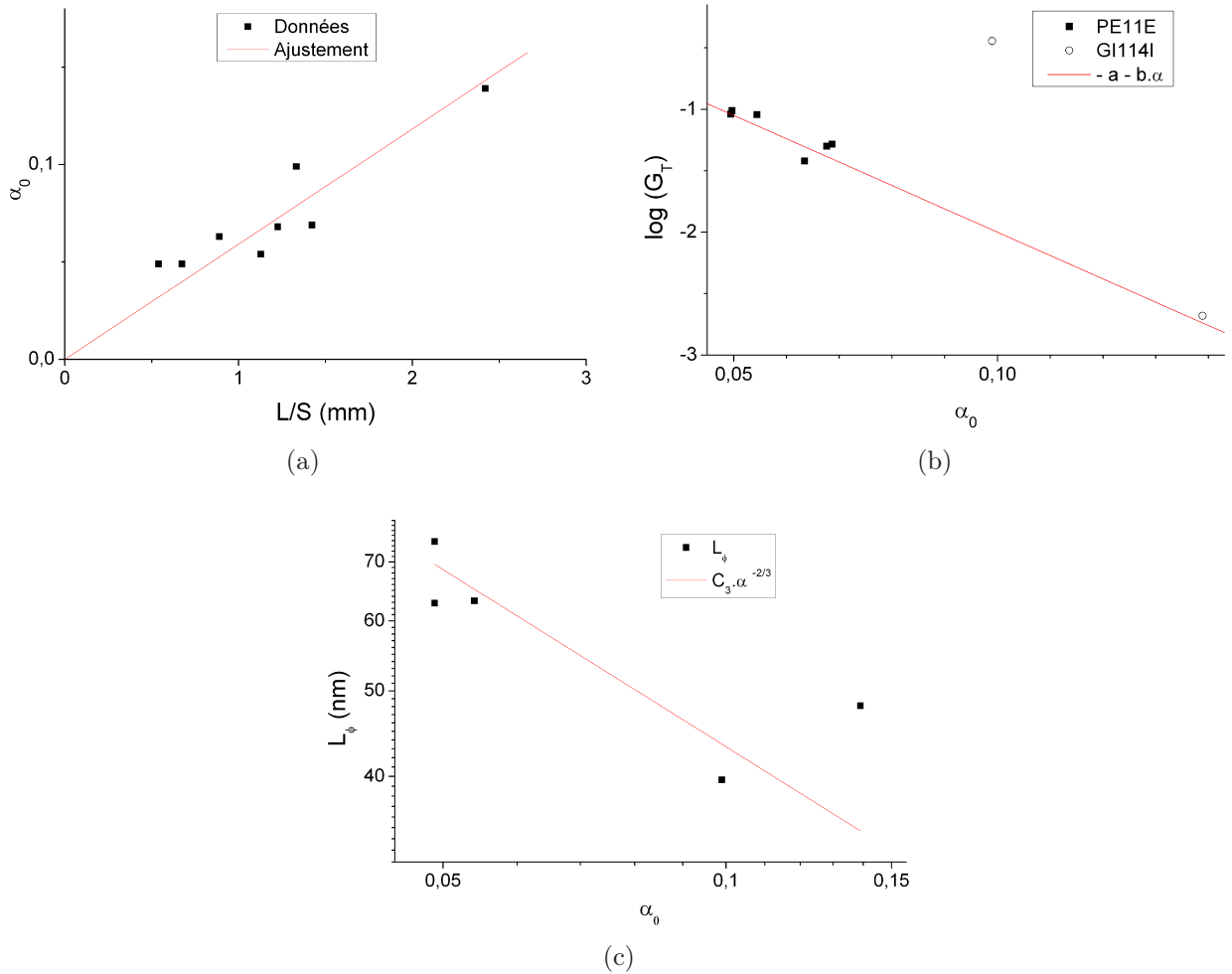


FIGURE 5.16 – Relations entre les paramètres ((a) entre α_0 , la surface de contact S et l'épaisseur de l'échantillon L ($\alpha_0.S/L \simeq 60$) ; (b) entre $\log(G_T)$ et α_0 ; entre la longueur de cohérence de phase l_ϕ et α_0 ($c_3 \simeq 9,3$))

5.8 Conclusion

Les mesures de conductance électrique à basse température sur les échantillons de matériau composite ont montré que l'on observe les mêmes propriétés mésoscopiques que celles observées sur des NTCs individuels : une loi d'échelle caractéristique en fonction de la tension et de la température, et un comportement de localisation faible de type 1D.

La loi d'échelle du matériau composite est donc conservée même après intégration sur une large distribution du coefficient d'échelle α . Les équations des lois de puissance en fonction de la température et de la tension montrent la contribution majoritaire de α_0 , valeur minimale de la distribution des α ; cette valeur peut de plus être contrôlée par la variation de la surface de contact et de l'épaisseur du matériau composite, alors qu'elle est fixée pour un NTC individuel. Le comportement de localisation faible, et la variation de la conductance en fonction du champ magnétique qui en résulte, sont eux aussi approximativement conservés après intégration sur la distribution de la longueur de cohérence de phase. L'écart de la fonction ajustée avec les points expérimentaux est identifié comme ayant pour origine l'utilisation d'un modèle approché de la distribution. De plus, l'utilisation d'une distribution de Dirac comme modèle encore plus simplifié explique pourquoi les travaux antérieurs sur des fagots de NTCs montraient que ceux-ci suivaient la même loi que les nanotubes individuels – ceci était équivalent à utiliser cette distribution simplifiée de manière non explicite. On a aussi montré que cette distribution simplifiée ne permettait pas un ajustement aussi performant que la distribution uniforme utilisée dans cette étude.

Deux lois empiriques ont été identifiées : $A.\rho_\phi$ en fonction de T et α_0 en fonction de L/S , toutes deux observées comme étant linéaires

Les deux lois mésoscopiques appliquées au matériau composite macroscopique montrent de plus qu'elles ne sont pas significativement dépendantes de la direction du transport électrique dans le matériau : les mesures longitudinales ou transverses présentent des résultats similaires aussi bien pour la loi d'échelle en (V,T) que pour la loi de localisation faible. L'origine de la non-influence des contacts nanotube à nanotube n'est pas encore identifiée. Ceci, et ce à quoi l'on ajoute l'absence de la problématique de contact électrique entre le système de mesure et les NTCs, montre que le matériau composite est particulièrement adapté pour l'étude et l'exploitation des propriétés mésoscopiques des NTCs : le matériau conserve ces propriétés tout en s'affranchissant des limitations que l'on a vu dans le chapitre précédent comme agissant de manière significative sur les mesures macroscopiques à température ambiante. De plus, outre l'avantage de facilité de manipulation mentionné au début du chapitre, la possibilité de contrôler le coefficient α – et donc aussi la longueur de cohérence de phase – rend le matériau beaucoup plus flexible que les NTCs individuels.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse porte sur l'étude des propriétés de transport électrique d'un matériau composite à base de nanotubes de carbone (NTC) multi-feuillets et verticalement alignés, et d'une matrice polymère de type époxy. Le procédé de fabrication et les caractéristiques physico-chimiques du matériau ont été tout d'abord analysées. Ensuite, les propriétés électriques ont été mesurées suivant trois approches : à température ambiante et à l'échelle nanoscopique, à température ambiante et à l'échelle macroscopique, et à basse température (entre 4 et 50 K) et à l'échelle macroscopique. L'objectif de cette étude est d'identifier et de comprendre les propriétés électriques d'un matériau macroscopique constitué d'un très grand nombre d'objets nanoscopiques unidimensionnels, dont la très grande organisation conserve leur caractère fortement anisotrope. Ainsi, l'approche multi-échelle permet de lier les propriétés globales et les propriétés locales, et la diminution de la température permet d'identifier des propriétés typique de nano-objets, mais à une échelle macroscopique.

Le matériau composite fabriqué se présente comme étant très anisotrope ; les nanotubes alignés donnent au matériau une direction privilégiée aussi bien localement que globalement. Cet alignement a été montré comme très important, et le procédé de fabrication sélectionne la zone du matériau où l'alignement est constant sur toute son épaisseur. Une observation microscopique montre cependant que les nanotubes ne sont pas parfaitement rectilignes, et possèdent une ondulation qui entraîne des rapprochements entre les parois externes des nanotubes ; d'autres nanotubes divergent de l'alignement général et forment des chemins transverses qui croisent le reste des nanotubes. Ces rapprochements et croisements entraînent un contact électrique qui se traduit par une conductivité transverse, notamment mise en évidence lors des mesures à température ambiante.

La surface du matériau composite montre une topologie et une nature complexe : macroscopiquement très lisse et homogène, elle présente localement une hétérogénéité prononcée. Ainsi, les NTCs présentent une répartition non homogène à l'échelle microscopique, une distribution de diamètre importante (entre une dizaine de nanomètres et une centaine de nanomètres), et une hauteur d'émergence variant après un traitement de surface purement mécanique de quelques dizaines de nanomètres à l'effleurement sur la surface du polymère environnant, le contact électrique des nanotubes pouvant alors être limité. Un traitement de surface ionique a été montré comme permettant d'augmenter et de contrôler cette hauteur d'émergence des NTCs, et ainsi d'obtenir des nanotubes suffisamment dégagés du polymère pour permettre un contact.

Enfin, le choix des étapes de la fabrication a permis d'obtenir un matériau aux caractéristiques physico-chimiques répétables, telles que la densité surfacique en NTCs, la distribution de diamètre ou l'état de surface.

Les mesures locales à température ambiante ont été réalisées par Current-Sensing AFM, qui permet d'effectuer une cartographie nanoscopique de la résistance électrique de la surface mesurée et de la lier avec une mesure topographique simultanée. Ces mesures permettent de mettre en évidence une très large distribution de résistance sur la surface (de plusieurs ordres de grandeur, entre environ $1 \cdot 10^4 \Omega$ et la saturation de l'appareil de mesure à $1 \cdot 10^{13} \Omega$). Outre son intérêt comme moyen alternatif de caractériser la surface du matériau composite, et de comprendre les biais de l'appareil de mesure, cette mesure de la distribution des

résistances permet une analyse statistiques des propriétés locales des NTCs dans le matériau. Ainsi, l'interprétation des mesures permet de mettre en évidence l'existence d'une conduction électrique transverse (perpendiculaire à la direction d'alignement des NTCs) et donc aussi du contact latéral des nanotubes, mais aussi que celle-ci est limitée en regard à la conduction longitudinale (suivant l'axe des NTCs). Elle permet également de donner une estimation de la résistance d'un NTC individuel ($2 \cdot 10^5 \Omega$) pour une épaisseur d'échantillon (c'est-à-dire une longueur de NTC) d'environ un millimètre.

Les mesures macroscopiques à température ambiante, c'est-à-dire par dépôt d'électrodes d'or ou de laque d'argent à des dimensions proches du millimètre, montrent des résistances bien plus faibles que celles mesurées localement ; ceci est dû à la structure des NTCs dans le matériau composite, chacun contribuant à la conduction comme une branche parallèle du circuit électrique. La comparaison entre le nombre de NTCs émergents de la surface et la quantité de branches parallèles mises en jeu montre cependant que le taux de contact des nanotubes est très faible (environ de l'ordre du pour-cent pour les électrodes d'or, et du pour-mille pour la laque d'argent). Ceci explique pourquoi la résistivité globale du matériau composite est très supérieure à celle des NTCs le constituant. La conductivité transverse est ici aussi montrée comme existante et inférieure à la conductivité longitudinale : un rapport 100 entre les valeurs de résistivité est observé. De plus, les mesures macroscopiques présentent des fluctuations de valeurs entre chaque mesure surprenante par leur très grande ampleur (de l'ordre de 10), et l'origine de cette non-reproductibilité n'a pas été trouvée : ni le matériau de contact, ni le temps de traitement ionique (et donc longueur d'émergence des NTCs) ne semblent changer significativement la dispersion des mesures ; l'hypothèse que l'on favorise ici est l'existence d'un mauvais mouillage par le métal de contact. Enfin, une géométrie de montage électrique particulière, qui permet de réduire l'effet du faible taux de contact sur la résistivité électrique longitudinale du matériau, a été utilisée et décrite. Elle permet d'obtenir des valeurs de résistance et de résistivité mesurées très faibles, et beaucoup plus proche des propriétés intrinsèques des NTCs constituant le matériau composite qu'avec un montage classique entre les deux surfaces dont émergent les NTCs.

Les mesures macroscopiques à basse température montrent que le matériau composite conserve les mêmes lois mésoscopiques de la conductance électrique que celles observées sur des nano-objets individuels. Cette persistance après un changement d'échelle est expliquée dans cette étude par la nature de la structure du matériau, où les NTCs formant des branches parallèles permettent aux lois mésoscopiques d'être intégrées sur la distribution des résistances individuelles (telles que mesurée par CS-AFM), le résultat étant d'une forme très similaire. Cette étude démontre ceci en modélisant la distribution des résistances de manière simple et réaliste et en intégrant les lois mésoscopiques sur cette distribution : ainsi, les lois de puissance en fonction de la température T et de la tension V (« anomalie à tension nulle » – ZBA) qui se réduisent en une loi d'échelle de variable eV/kT (e charge d'un électron, k constante de Boltzmann) sont conservées sous une forme identique ; d'autre part, l'intégration du modèle de distribution donne une bonne approximation de l'évolution de la conductance en fonction d'un champ magnétique perpendiculaire au courant, issue de la localisation faible. On montre que la littérature faisant état de la conservation des loi mésoscopiques dans des rassemblements de quelques NTCs (« fagots ») traite en fait un cas particulier de l'effet décrit dans cette étude, utilisant implicitement un autre modèle, plus simplifié, de la distribution de résistance (distribution de Dirac). Les paramètres caractéristiques des lois mésoscopiques sont

déduits des mesures, tels que le coefficient des lois de puissance ou la longueur de cohérence de phase électronique ; les relations entre les paramètres ont aussi été étudiées, ainsi que celles avec la valeur de la surface du contact et de l'épaisseur de l'échantillon – notamment, on montre que le contrôle de ces dimensions permet le contrôle des paramètres caractéristiques, alors que ceux-ci sont fixes pour chaque nano-objet individuel. Enfin, cette étude montre que les mesures de conduction transverse présentent les mêmes lois mésoscopiques que la conduction longitudinale, c'est-à-dire que les contacts entre les NTCs n'interviennent pas dans le phénomène. Ceci montre que le matériau possède des propriétés mésoscopiques isotropes – alors que ces mêmes propriétés sont créées par le caractère anisotrope des NTCs.

La première perspective qui se dégage est l'étude de la problématique des fluctuations des valeurs de résistance électrique d'une mesure sur l'autre. La mouillabilité des NTCs par le métal de contact constituant une hypothèse crédible expliquant le faible taux de contact et la variation de celui-ci, son étude systématique permettrait de valider cette hypothèse et d'explicitier les paramètres contrôlant la non-reproductibilité des mesures. Notamment, il serait possible de faire varier la longueur d'émergence des NTCs, ce que cette étude a montré possible par le contrôle de la durée de traitement ionique. Un autre paramètre ajustable pourrait être la nature du métal de contact : notamment, le palladium étant réputé comme ayant un meilleur contact sur les NTCs, il constitue une piste digne d'intérêt que je n'ai pas eu l'occasion d'explorer ; l'utilisation d'un métal en phase liquide tel que le mercure est une autre piste potentielle.

La seconde perspective est l'étude des propriétés mésoscopiques sur les NTCs individuels du matériau composite, par un contact local et une variation de la température et du champ magnétique. Pour cela, il sera nécessaire de mettre en place un appareillage de mesure dont le mode pointe fixe est maîtrisé, et dont l'enceinte de mesure permet l'utilisation d'une basse température et l'application d'un champ magnétique sur le matériau composite étudié.

Échantillons de matériau composite

Échantillon	PE11E	GI114I	GI114II	GI115I	GI115II
Épaisseur (mm)	0,68	0,45	0,28	0,79	1,09
Échantillon	GI1194-2-1	GI1194-2-2	GI1194-2-7	GI1194-2-8	
Épaisseur (mm)	0,47	0,3	0,42	0,63	

TABLE A.1 – Épaisseur des échantillons de matériau composite utilisés pour l'étude.

Courbes I-V mesurées par CS-AFM

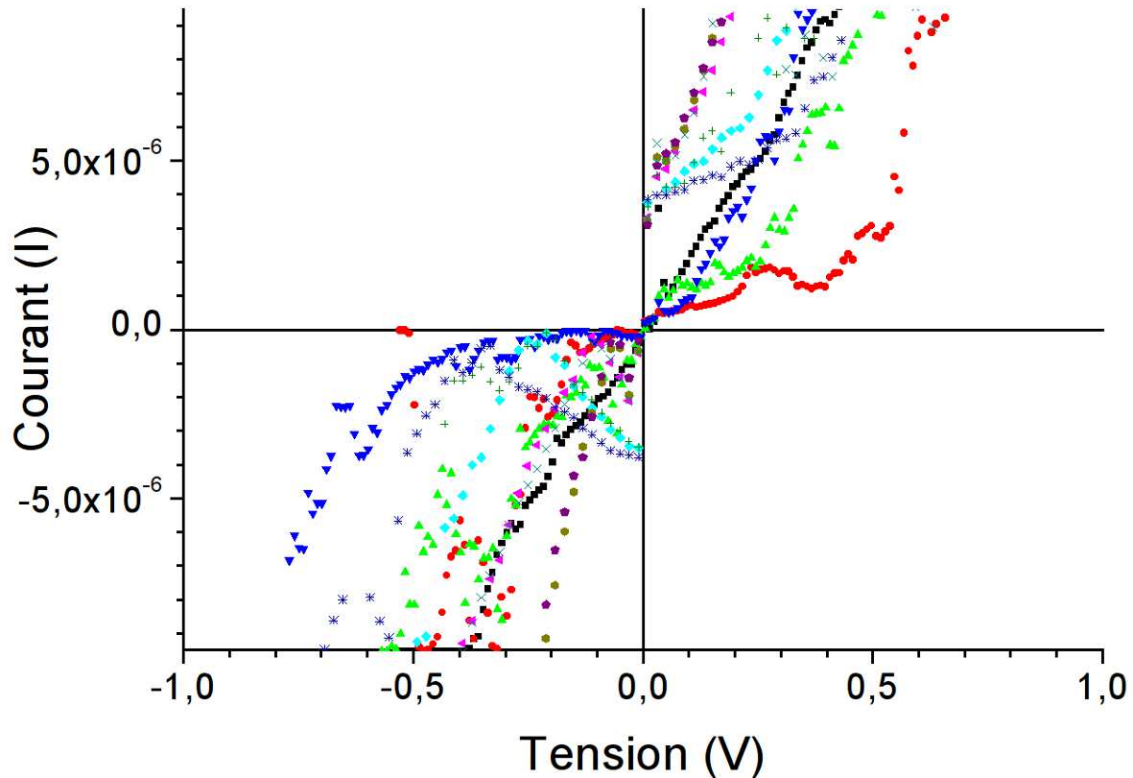


FIGURE B.1 – Courbes courant-tension mesurées par CS-AFM à température ambiante par balayage de la tension, chacune issue d’une mesure en un point fixe de la surface du matériau composite. Les courbes correspondant au polymère isolant ont été retirées. On observe des courbes ayant un comportement linéaire et d’autres avec un comportement non-linéaire. Certaines courbes montrent ce qui ressemble à des ZBA ; l’existence de ZBA à température ambiante a déjà été reporté par H.W.C. Postma et al. [Postma 2001] sur des NTCs individuels. Ces mesures n’ont pas été exploitées car le procédé de mesure n’est pas maîtrisé : la pointe de mesure n’est pas parfaitement fixe et peut donc mesurer sur une même courbe des objets différents.

Données expérimentales à basse température

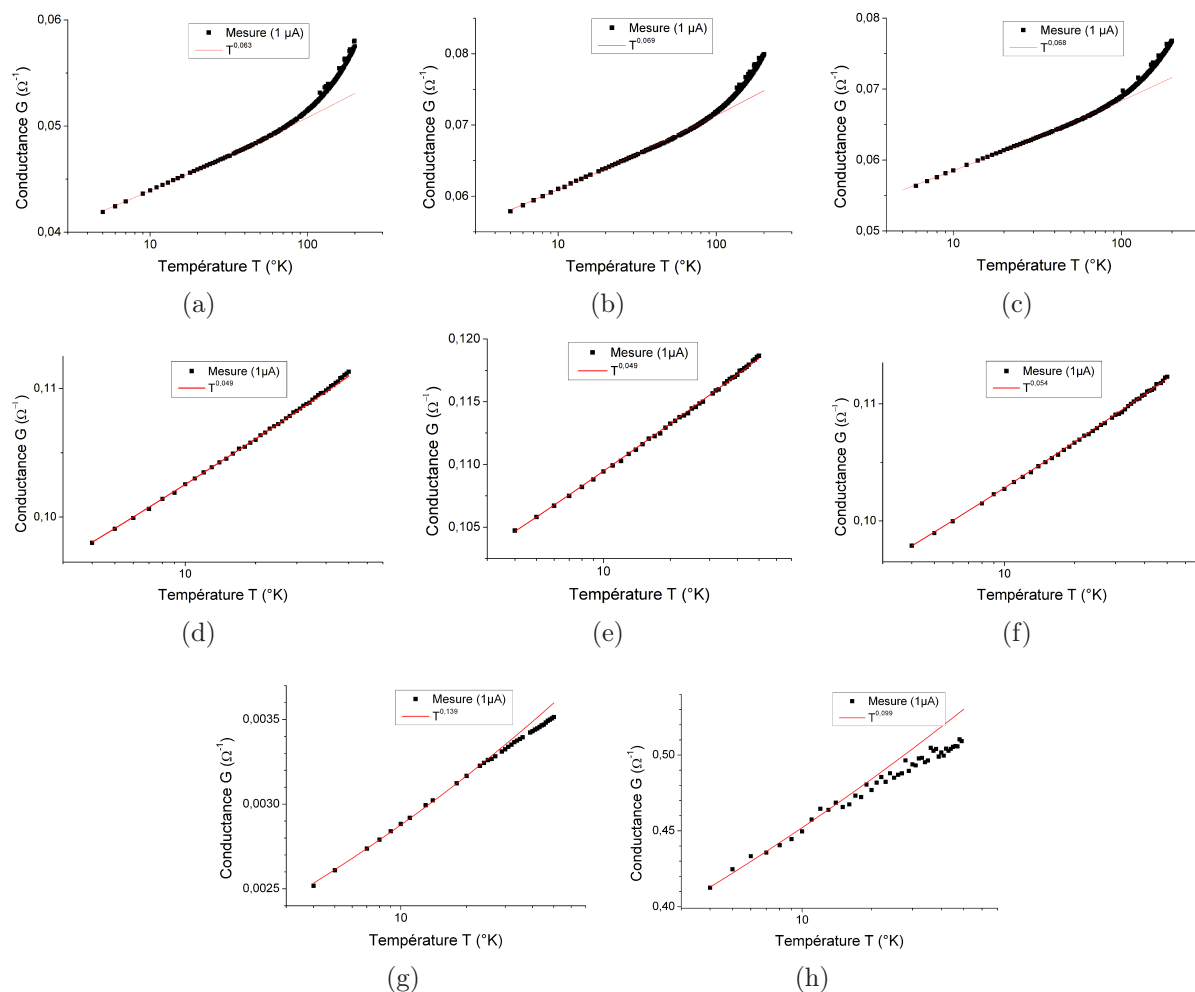


FIGURE C.1 – Conductance en fonction de la température ((a) à (f) : échantillon PE11E ; (g) à (i) : échantillon GI114I ; (a), (b), (c) : conduction mixte longitudinale/transverse ; (d), (e) conduction transverse ; (f) à (i) : conduction longitudinale)

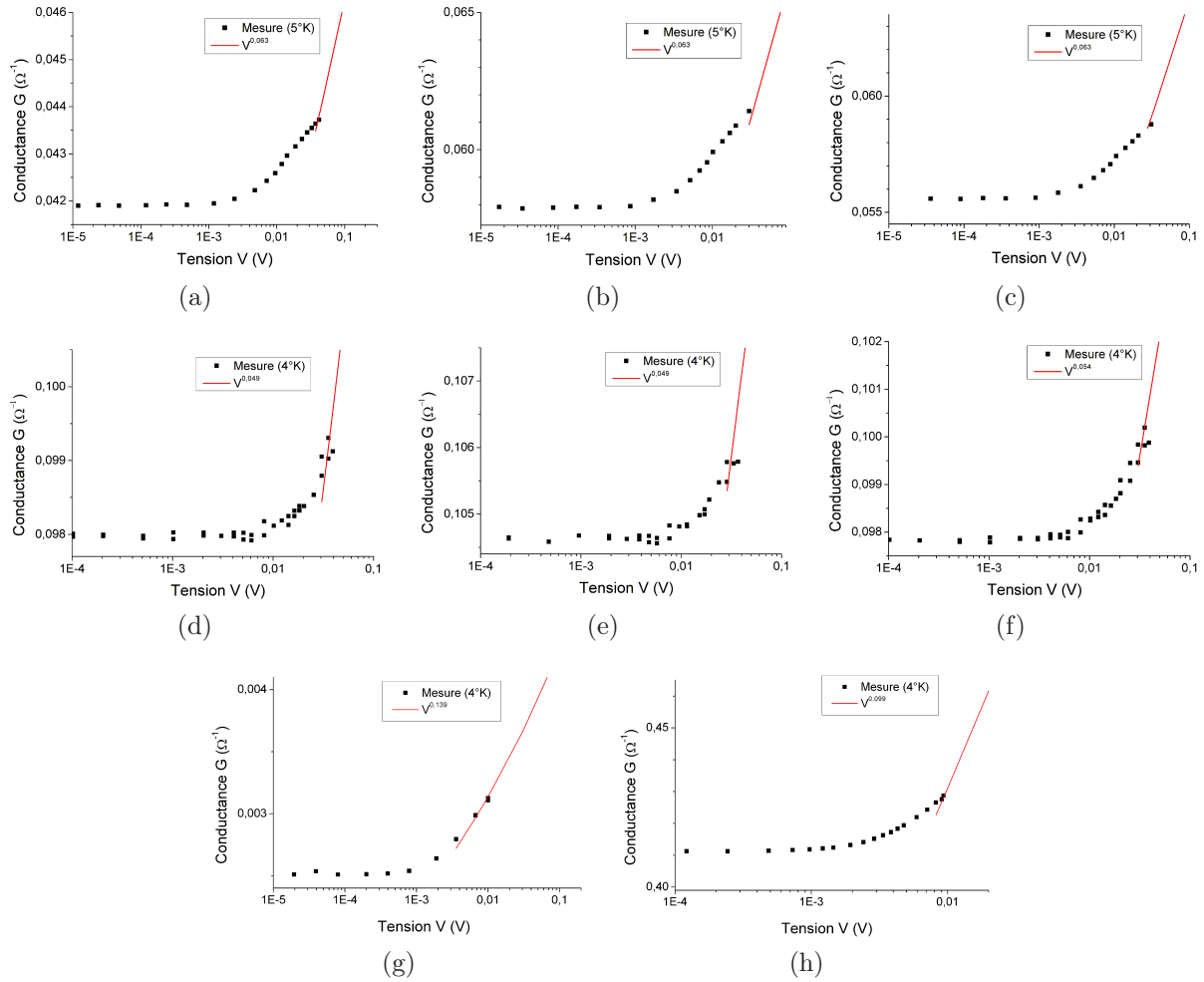


FIGURE C.2 – Conductance en fonction de la tension ((a) à (f) : échantillon PE11E ; (g) à (i) : échantillon GI114I ; (a), (b), (c) : conduction mixte longitudinale/transverse ; (d), (e) conduction transverse ; (f) à (i) : conduction longitudinale)

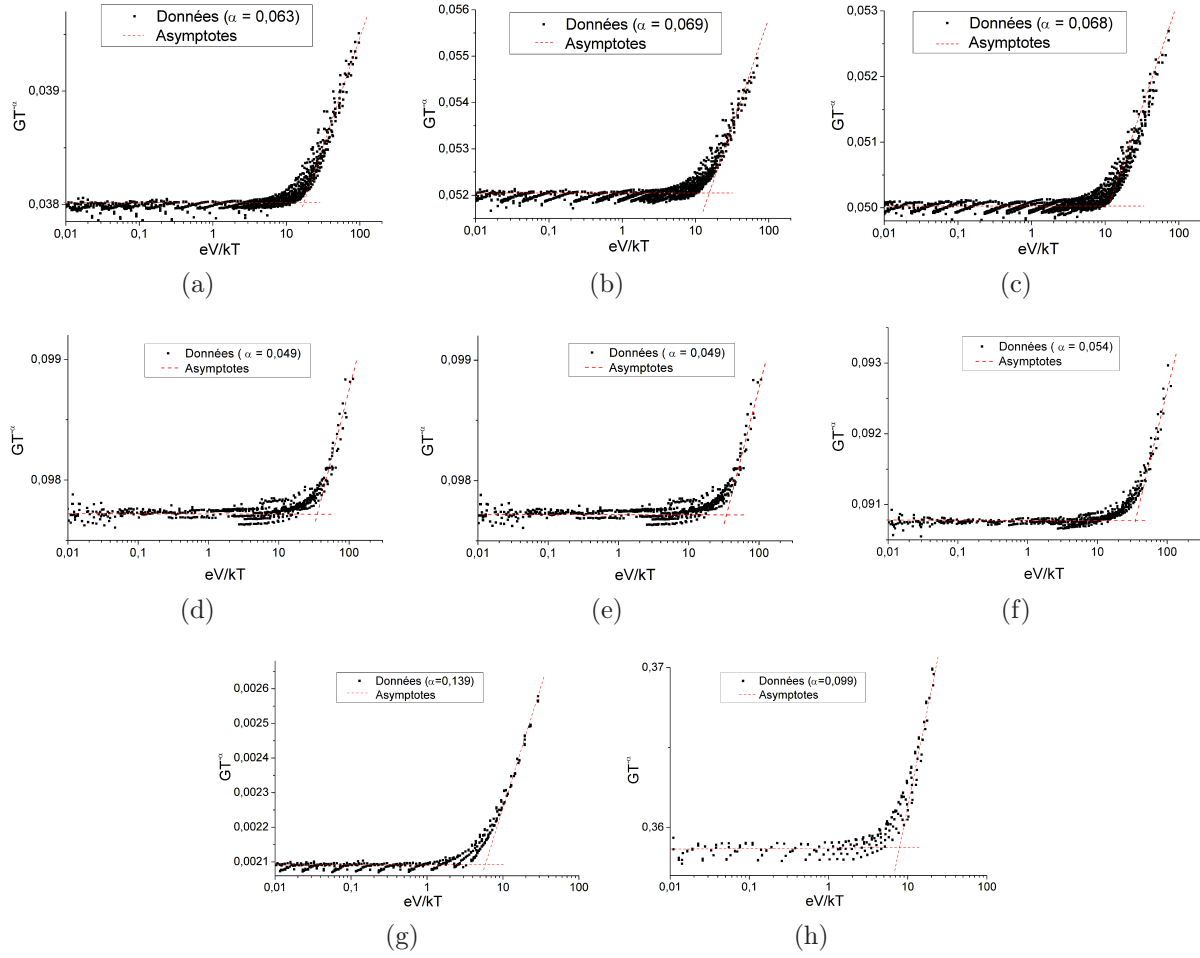


FIGURE C.3 – Loi d'échelle de $G.T^{-\alpha}$ ((a) à (f) : échantillon PE11E ; (g) à (i) : échantillon GI114I ; (a), (b), (c) : conduction mixte longitudinale/transverse ; (d), (e) conduction transverse ; (f) à (i) : conduction longitudinale)

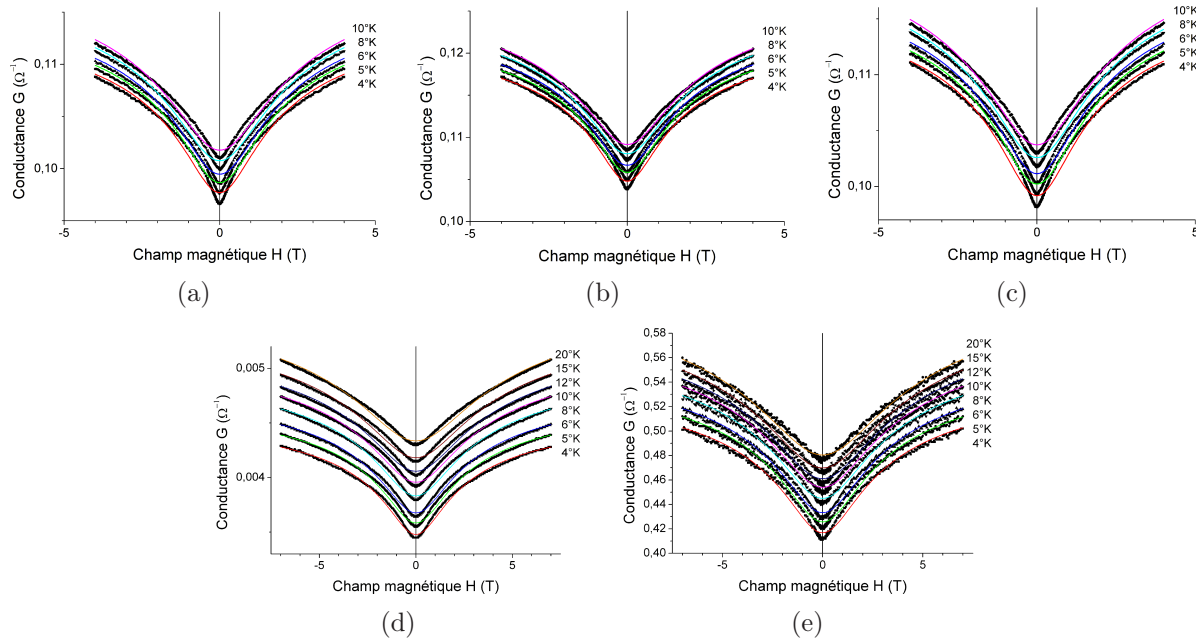


FIGURE C.4 – Conductance en fonction du champ magnétique ((a), (b), (c) : échantillon PE11E ; (d), (e), (f) : échantillon GI114I ; (a), (b) : conduction transverse ; (c) à (f) : conduction longitudinale)

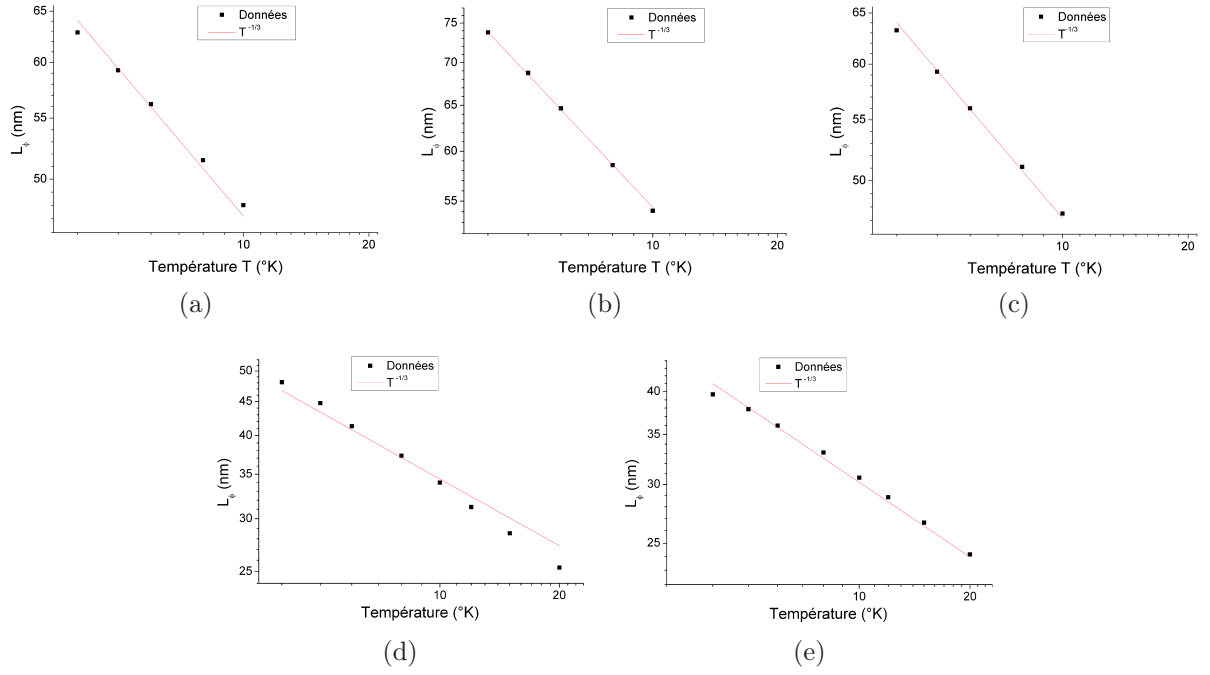


FIGURE C.5 – Longueur de cohérence de phase en fonction de la température ((a), (b), (c) : échantillon PE11E ; (d), (e), (f) : échantillon GI114I ; (a), (b) : conduction transverse ; (c) à (f) : conduction longitudinale)

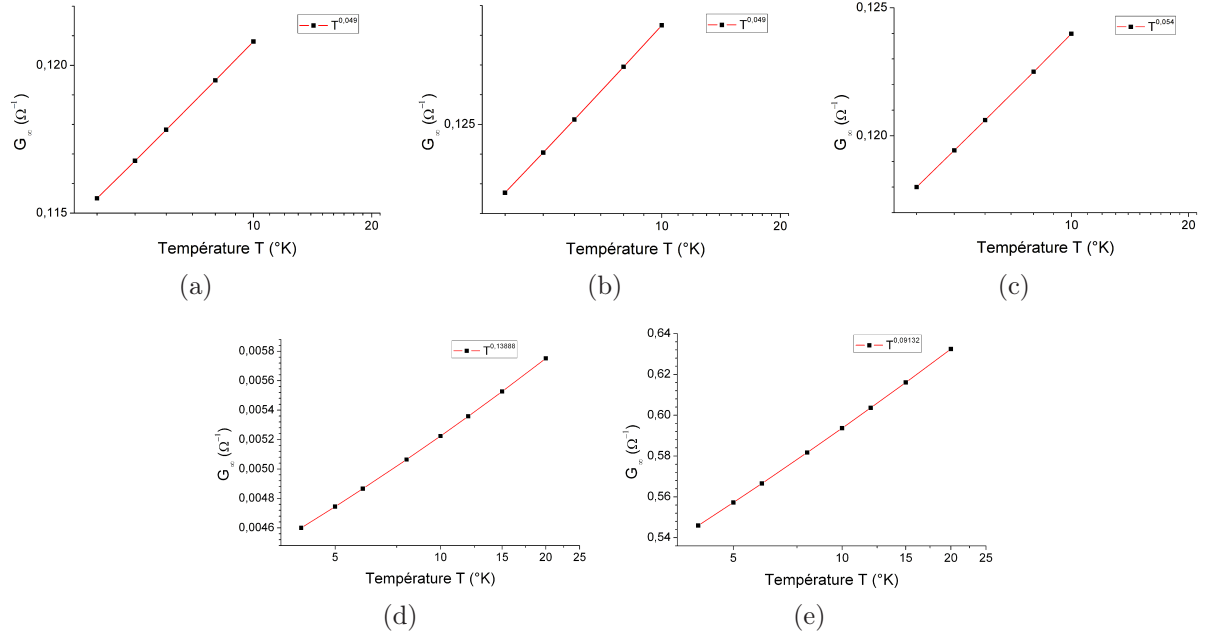


FIGURE C.6 – Conductance à champ infini calculée à partir de $G(T) = G_T \cdot T^\alpha$ ((a), (b), (c) : échantillon PE11E ; (d), (e), (f) : échantillon GI114I ; (a), (b) : conduction transverse ; (c) à (f) : conduction longitudinale)

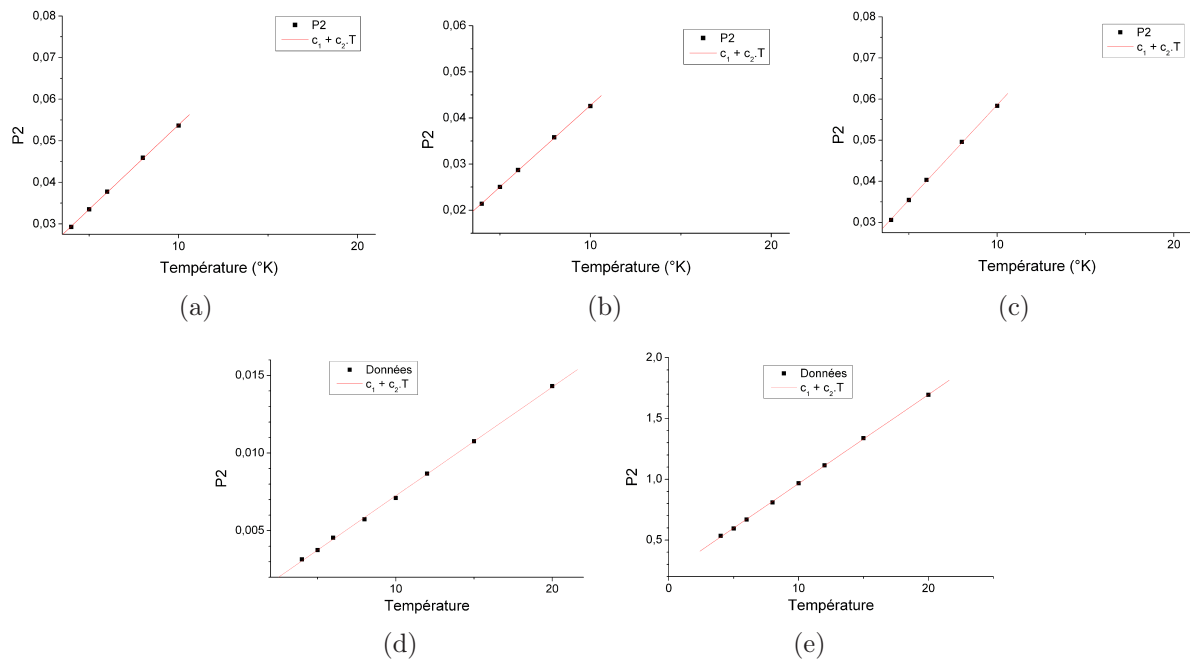


FIGURE C.7 – Préfacteur $P2 = (3.A.\hbar.\rho_\phi)/(\pi.L.W^2)$ – voir Annexe D ((a), (b), (c) : échantillon PE11E ; (d), (e), (f) : échantillon GI114I ; (a), (b) : conduction transverse ; (c) à (f) : conduction longitudinale)

Asymptotes des lois de conductance à champ magnétique variable

D.1 Asymptotes de la loi mésoscopique

$$g(H) = a - \frac{b}{\sqrt{c + d.H^2}}$$

$$a = g_\infty, b = \frac{A.e^2}{\pi.\hbar.L}, c = l_\phi^{-2}, d = \frac{W^2.e^2}{3.\hbar^2}$$

$H \rightarrow 0$

$$(c + d.H^2)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{c}} - \frac{d}{2.\sqrt{c}}.H^2 + H^2.\varepsilon(H)$$

$$g(H) = a - \frac{b}{\sqrt{c}} + \frac{b.d}{2.\sqrt{c}}.H^2 + H^2.\varepsilon(H)$$

$$g(H \rightarrow 0) = a - \frac{b}{\sqrt{c}} = g_\infty - \frac{A.e^2}{\pi.\hbar.L}.l_\phi$$

$1/H \rightarrow 0$

$$g(H) = a - \frac{b}{\sqrt{c + d.H^2}} = a - \frac{b}{H^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{c/H^2 + d}}$$

$$(c/H^2 + d)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{d}} + (1/H)^0.\varepsilon((1/H))$$

$$g(H) = a - \frac{b}{\sqrt{d}}.(1/H)^2 + (1/H)^2.\varepsilon((1/H))$$

$$g(1/H \rightarrow 0) = a = g_\infty$$

D.2 Asymptotes de la loi macroscopique (distribution uniforme)

$$G(H) = P1 - \frac{P2}{H^2} \cdot (\sqrt{1 + P3.H^2} - \sqrt{1 + P4.H^2})$$

$$P1 = G_\infty, P2 = \frac{3.A.\hbar.\rho_\phi}{\pi.L.W^2}, P3 = \frac{W^2.e^2}{3.\hbar^2}.l_{\phi_{max}}^2, P4 = \frac{W^2.e^2}{3.\hbar^2}.l_{\phi_{min}}^2$$

$H \rightarrow 0$

$$\sqrt{1 + P3.H^2} = 1 + \frac{P3}{2}.H^2 - \frac{P3^2}{8}.H^4 + H^4.\varepsilon(H)$$

$$\sqrt{1 + P3.H^2} - \sqrt{1 + P4.H^2} = \frac{P3 - P4}{2}.H^2 - \frac{P3^2 - P4^2}{8}.H^4 + H^4.\varepsilon(H)$$

$$G(H) = P1 - P2 \cdot \frac{P3 - P4}{2} - P2 \cdot \frac{P3^2 - P4^2}{8}.H^2 + H^2.\varepsilon(H)$$

$$G(H) = P1 - P2 \cdot \frac{P3 - P4}{2} = G_{\infty} - \frac{3 \cdot A \cdot \hbar \cdot \rho_{\phi}}{\pi \cdot L \cdot W^2} \cdot \frac{W^2 \cdot e^2}{6 \cdot \hbar^2} \cdot (l_{\phi_{max}}^{-2} - l_{\phi_{min}}^{-2})$$

$$G(H) = G_{\infty} - \frac{A \cdot \rho_{\phi} \cdot e^2}{2 \cdot \pi \cdot \hbar \cdot L} \cdot (l_{\phi_{max}}^2 - l_{\phi_{min}}^2)$$

$$\underline{1/H \rightarrow 0}$$

$$G(H) = P1 - \frac{P2}{H^2} \cdot (\sqrt{1 + P3 \cdot H^2} - \sqrt{1 + P4 \cdot H^2}) = P1 - \frac{P2}{H} \cdot (\sqrt{1/H^2 + P3} - \sqrt{1/H^2 + P4})$$

$$\sqrt{1/H^2 + P3} = \sqrt{P3} + \frac{1}{2 \cdot \sqrt{P3}} \cdot (1/H)^2 + (1/H)^2 \cdot \varepsilon((1/H))$$

$$G(H) = P1 - P2 \cdot \frac{\sqrt{P3} - \sqrt{P4}}{H} + (1/H) \cdot \varepsilon((1/H))$$

$$G(1/H \rightarrow 0) = P1 = G_{\infty}$$

Tableaux d'ajustements

T (°K)	P1	P2	P3	P4
4	0,1155	0,02927	1,2168	0
5	0,11677	0,03351	1,08055	0
6	0,11782	0,03775	0,97223	0
8	0,11949	0,0459	0,81604	0
10	0,1208	0,05365	0,70926	0

TABLE E.1 – Paramètres de l'ajustement des courbes de la conductance en fonction du champ magnétique de l'échantillon PE11E, contact c21

T (°K)	P1	P2	P3	P4
4	0,1227	0,02136	1,6757	0
5	0,12405	0,02503	1,45505	0
6	0,12516	0,02871	1,28666	0
8	0,12694	0,03579	1,0555	0
10	0,12833	0,04258	0,90061	0

TABLE E.2 – Paramètres de l'ajustement des courbes de la conductance en fonction du champ magnétique de l'échantillon PE11E, contact c22

T (°K)	P1	P2	P3	P4
4	0,118	0,03058	1,23064	0
5	0,11943	0,03546	1,0816	0
6	0,12061	0,04034	0,9648	0
8	0,1225	0,04958	0,8034	0
10	0,12399	0,05835	0,69452	0

TABLE E.3 – Paramètres de l'ajustement des courbes de la conductance en fonction du champ magnétique de l'échantillon PE11E, contact c23

T (°K)	P1	P2	P3	P4
4	0,0046	0,00315	0,71205	0
5	0,00474	0,00375	0,61657	0
6	0,00487	0,00454	0,52584	0
8	0,00506	0,00573	0,42862	0
10	0,00522	0,0071	0,35581	0
12	0,00536	0,00867	0,30042	0
15	0,00553	0,01076	0,25067	0
20	0,00575	0,01431	0,19775	0

TABLE E.4 – Paramètres de l'ajustement des courbes de la conductance en fonction du champ magnétique de l'échantillon GI114I, contact c1

4	0,546	0,53402	0,48397	0
5	0,55724	0,59559	0,4418	0
6	0,5666	0,66876	0,39876	0
8	0,58168	0,81021	0,33747	0
10	0,59365	0,96726	0,28878	0
12	0,60362	1,11426	0,25596	0
15	0,61605	1,33747	0,21862	0
20	0,63244	1,69341	0,17955	0

TABLE E.5 – Paramètres de l'ajustement des courbes de la conductance en fonction du champ magnétique de l'échantillon GI114I, contact c3

Contact	c_1	c_2
PE11E c21	0,01319	0,00463
PE11E c22	0,00735	0,00354
PE11E c23	0,1232	0,00463
GI114I c1	2,5E-4	7E-4
GI114I c3	0,2331	0,0732

TABLE E.6 – Paramètres c_1 et c_2 de la fonction linéaire ajustée à la courbe du paramètre P2 en fonction de la température

PE11E c21	$1,0166\text{E-}7 \pm 6,5\text{E-}10$
PE11E c22	$1,1722\text{E-}7 \pm 1,7\text{E-}10$
PE11E c23	$1,0146\text{E-}7 \pm 3,6\text{E-}10$
GI114I c1	$7,418\text{E-}8 \pm 9,2\text{E-}10$
GI114I c3	$6,508\text{E-}8 \pm 4,3\text{E-}10$

TABLE E.7 – Paramètre C_3 de la fonction de puissance ajustée à la courbe de la longueur de cohérence de phase l_ϕ en fonction des α (Éq. 5.6)

Bibliographie

- [Ajayan 1994] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex et D. Trauth. *Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite*. Science, vol. 265, p. 1212–4, 1994.
- [Allaouia 2002] A. Allaouia, S. Baia, H. Cheng et J. Bai. *Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite*. Composites Science and Technology, vol. 62, p. 1993–8, 2002.
- [Andrews 1999a] R. Andrews, D. Jacques, A. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. Dickey et J. Chen. *Continuous production of aligned carbon nanotubes : a step closer to commercial realization*. Chemical Physics Letters, vol. 303, no. 5–6, p. 467–74, 1999.
- [Andrews 1999b] R. Andrews, D. Jacques, A. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. C. J. Chen et R. Haddon. *Nanotube composite carbon fibers*. Applied Physics Letters, vol. 75, pp. 1329, 1999.
- [Andrews 2002] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian et T. Rantell. *Multiwall carbon nanotubes : synthesis and application*. Accounts of Chemical Research, vol. 35, no. 12, p. 1008–17, 2002.
- [Andrews 2004] R. Andrews et M. Weisenberger. *Carbon nanotube polymer composites*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 8, p. 31–7, 2004.
- [Arab 2004] M. Arab, F. Picaud, M. Devel, C. Ramseyer et C. Girardet. *Molecular selectivity due to adsorption properties in nanotubes*. Physical Review B, vol. 69, p. 165401–1–11, 2004.
- [Bachtold 1999] A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer et C. Schönenberger. *Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes*. Nature, vol. 397, p. 673–5, 1999.
- [Bekyarova 2010] E. Bekyarova, I. Kalinina, X. Sun, T. Shastri, K. Worsley, X. Chi, M. E. Itkis et R. C. Haddon. *Chemically Engineered Single-Walled Carbon Nanotube Materials for the Electronic Detection of Hydrogen Chloride*. Advanced Materials, vol. 22, p. 848–52, 2010.
- [Bethune 1993] D. Bethune, C. Klang, M. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez et R. Beyers. *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls*. Nature, vol. 363, p. 605–7, 1993.
- [Bianco 2008] A. Bianco, R. Sainz, S. Li, H. Dumortier, L. Lacerda, K. Kostarelos, S. Giordani et M. Prato. *Biomedical Applications of Functionalised Carbon Nanotubes*. Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes, p. 23–50, 2008.
- [Bockrath 1997] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess et R. E. Smalley. *Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes*. Science, vol. 275, p. 1922–5, 1997.
- [Bockrath 1999] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents et P. L. McEuen. *Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes*. Nature, vol. 397, p. 598–601, 1999.

- [Bradshaw 2003] R. Bradshaw, F. Fisher et L. Brinson. *Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites – II : modeling via numerical approximation of the dilute strain concentration tensor*. Composites Science and Technology, vol. 63, p. 1705–22, 2003.
- [Callister 2003] W. D. J. Callister. *Materials science and engineering an introduction*. Wiley, 2003.
- [Castro 2009] C. Castro. *Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotubes*. Thèse, Ecole Doctorale de Chimie ED 470 - Université Paris XI UFR scientifique d’Orsay, 2009.
- [Castro 2010] C. Castro, M. Pinault, S. Coste-Laconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud et M. Mayne-L’Hermite. *Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition*. Carbon, vol. 48, p. 3807–16, 2010.
- [Cebeci 2009] H. Cebeci, R. G. de Villoria, A. J. Hart et B. L. Wardle. *Multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube polymer composites with controlled morphology*. Composites Science and Technology, vol. 69, p. 2649–56, 2009.
- [Chancolon 2008] J. Chancolon, A. Gohier, P. Chenevier, M. Mayne-l’Hermite et S. Palacin. *Capteurs chimiques à base de nanotubes de carbone, procédé de préparation et utilisations*, 2008.
- [Chandrashekar 2006] A. Chandrashekar, S. Ramachandran, G. P. Pollack, J. S. Lee, G. S. Lee et L. J. Overzet. *Filling of Carbon Nanotube Forests Grown By Atmospheric Pressure PECVD*. In IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, p. 278–9, 2006.
- [Chang 2008] Chang. 2008.
- [Charlier 2007] J.-C. Charlier, X. Blase et S. Roche. *Electronic and transport properties of nanotubes*. Review of Modern Physics, vol. 79, p. 677–732, 2007.
- [Chauvet 1 2] O. Chauvet, L. Forrò, L. Zuppiroli et W. A. de Heer. *Electronic properties of aligned carbon nanotubes*. Synthetic Metals, vol. 86, pp. 1997, 2311–2.
- [Che 2000] Che. *Measuring the electrical resistivity and contact resistance of vertical carbon nanotube bundles for application as interconnects*. Nanotechnology, vol. 22, p. 1–7, 2000.
- [Cheng 1998] H. Cheng, F. Li, X. Sun, S. Brown, M. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus et M. Dresselhaus. *Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons*. Chemical Physics Letters, vol. 289, pp. 602, 1998.
- [Chiodarelli 2011] N. Chiodarelli, S. Masahito, Y. Kashiwagi, Y. Li, K. Arstila, O. Richard, D. J. Cott, M. Heyns, S. D. Gendt, G. Groeseneken et P. M. Vereecken. *Measuring the electrical resistivity and contact resistance of vertical carbon nanotube bundles for application as interconnects*. Nanotechnology, vol. 22, p. 085302 –1–7, 2011.
- [Choi 2003] E. S. Choi, J. S. Brooks, D. L. Eaton, M. S. Al-Haik, M. Y. H. and H. Garmestani, D. Li et K. Dahmen. *Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing*. Journal of Applied Physics, vol. 94, no. 9, p. 6034–9, 2003.
- [Ci 2007] L. Ci, S. M. Manikoth, X. Li, R. Vajtai et P. M. Ajayan. *Ultrathick Freestanding Aligned Carbon Nanotube Films*. Advanced Materials, vol. 19, p. 3300–3, 2007.
- [Cooper 2002] C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer et H. D. Wagner. *Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix*. Composites Science and Technology, vol. 37, no. 7–8, p. 1105–12, 2002.

- [Dai 1996] H. Dai, J. Hafner, A. Rinzler, D. Colbert et R. Smalley. *Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy*. Nature, vol. 384, p. 147–50, 1996.
- [Dayen 2005] J.-F. Dayen, T. L. Wade, M. Koncykowski, J.-É. Wegrowe et X. Hoffer. *Conductance in multiwall carbon nanotubes and semiconductor nanowires*. Physical Review B, vol. 72, p. 073402–1–4, 2005.
- [Dayen 2006] J.-F. Dayen. *Transport électronique dans les nanotubes de carbone et les nanofils conducteurs*. Thèse, Ecole Doctorale de l'École Polytechnique, 2006.
- [Dayen 2009] J.-F. Dayen, T. L. Wade, G. Rizza, D. S. Golubev, C.-S. Cojocaru, D. Pribat, X. Jehl, M. Sanquer et J.-É. Wegrowe. *Conductance of disordered semiconducting nanowires and carbon nanotubes : a chain of quantum dots*. European Physical Journal Applied Physics, vol. 48, p. 10604–1–14, 2009.
- [de Heer 1995] W. A. de Heer, W. S. Bacsá, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro et D. Ugarte. *Aligned Carbon Nanotube Films : Production and Optical and Electronic Properties*. Science, vol. 268, p. 845–7, 1995.
- [Deng 2007] F. Deng, Q.-S. Zheng, L.-F. Wang et C.-W. Nan. *Effects of anisotropy, aspect ratio, and nonstraightness of carbon nanotubes on thermal conductivity of carbon nanotube composites*. Applied Physics Letters, vol. 90, p. 021914–1–3, 2007.
- [Dijon 2003] J. Dijon, A. Fournier, T. de Monsabert, B. Montmayeul et D. Zanghi. *Carbon Nanotubes for Field Emission Displays*. In AIP, volume 685, p. 592–604, 2003.
- [Dujardin] E. Dujardin, V. Derycke, M. F. Goffman, R. Lefèvre et J. P. Bourgoin. *Self-assembled switches based on electroactuated multiwalled nanotubes*. Applied Physics Letters, vol. 87, no. 19.
- [Fayolle 2011] M. Fayolle, J. Pontcharra, J. Dijon, A. Fournier, H. Okuno, E. Quesnel, V. Muffato, C. Jayet, J. Lugand, P. Gautier, L. Vandroux, S. Huet, H. Grampeix, K. Yckache, D. Mariolle et T. Billon. *Innovative scheme for selective carbon nanotubes integration in via structures*. Microelectronic Engineering, vol. 88, p. 833–6, 2011.
- [Feng 2003] W. Feng, X. Bai, Y. Lian, J. Liang, X. Wang et K. Yoshino. *Well-aligned polyaniline / carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization*. Carbon, vol. 41, p. 1551–7, 2003.
- [Fisher 2003] F. Fisher, R. Bradshaw et L. Brinson. *Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites I : Modulus predictions using effective nanotube properties*. Composites Science and Technology, vol. 63, p. 1689–703, 2003.
- [Foroughi 2011] J. Foroughi, G. M. Spinks, G. G. Wallace, J. Y. Oh, M. E. Kozlov, S. L. Fang, T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, M. K. Shin, S. J. Lim et R. H. Baughman. *Torsional carbon nanotube artificial muscles*. Science, vol. 334, p. 494–7, 2011.
- [Frétigny 2005] C. Frétigny et J.-C. Rivoal. *Microscopie à force atomique (AFM)*. In Techniques de l'Ingénieur, volume R1394. 2005.
- [García 2007] E. J. García, A. J. Hart, B. L. Wardle et A. H. Slocum. *Fabrication and Nano-compression Testing of Aligned Carbon-Nanotube/Polymer Nanocomposites*. Advanced Materials, vol. 19, p. 2151–6, 2007.
- [Garcia 2008] E. J. Garcia, B. L. Wardle et A. J. Hart. *Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes*. Composites : Part A, vol. 39, p. 1065–70, 2008.
- [GST 2001] Guide des sciences et technologies industrielles. Nathan, 2001.

- [Hafner 1999] J. Hafner, C. Cheng et C. Lieber. *Direct growth of single-walled carbon nanotube scanning probe microscopy tips*. Journal of the American Chemical Society, vol. 121, no. 41, p. 9750–1, 1999.
- [Haggenmueller 2000] R. Haggenmueller, H. Gommans, A. Rinzler, J. Fischer et K. Winey. *Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods*. Chemical Physics Letters, vol. 330, p. 219–25, 2000.
- [Hart 2007] A. J. Hart, L. van Laake et A. H. Slocum. *Desktop Growth of Carbon-Nanotube Monoliths with In Situ Optical Imaging*. Small, vol. 3, no. 5, p. 772–7, 2007.
- [Hata 2004] K. Hata, D. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura et S. Iijima. *Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes*. Science, vol. 306, p. 1362–4, 2004.
- [Hinds 2004] B. J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas et L. G. Bachas. *Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes*. Science, vol. 62, p. 62–5, 2004.
- [Horcas 2007] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero et A. M. Baro. *WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, vol. 78, p. 013705–1–8, 2007.
- [Hou 2005] H. Hou, J. J. Ge, J. Zeng, Q. Li, D. H. Reneker, A. Greiner et S. Z. D. Cheng. *Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers Containing a High Concentration of Well-Aligned Multiwall Carbon Nanotubes*. Chemical Materials, vol. 17, p. 967–73, 2005.
- [Houze 1996] F. Houze, R. Meyer, O. Schneegans et L. Boyer. *Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes*. Applied Physics Letters, vol. 69, no. 13, p. 1975–7, 1996.
- [Huang 2005] H. Huang, C. Liu, Y. Wu et S. Fan. *Aligned Carbon Nanotube Composite Films for Thermal Management*. Advanced Materials, vol. 17, p. 1652–6, 2005.
- [Hughes 2002] Hughes. *Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole*. Advanced Materials, vol. 14, no. 5, p. 382–5, 2002.
- [Hunger 2004] T. Hunger, B. Lengeler et J. Appenzeller. *Transport in ropes of carbon nanotubes : Contact barrier and Luttinger liquid theory*. Physical Review B, vol. 69, p. 195406–1–4, 2004.
- [Iijima 1991] S. Iijima. *Helical microtubes of graphitic carbon*. Nature, vol. 354, p. 56–8, 1991.
- [Iijima 1993] S. I. T. I. T. Iijima, S (Iijima). *Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter*. Nature, vol. 363, p. 603–5, 1993.
- [Iijima 1996] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti et J. Bernholc. *Structural flexibility of carbon nanotubes*. Journal of Chemical Physics, vol. 104, no. 5, p. 2089–92, 1996.
- [Ivanov 2006] I. Ivanov, A. Puretzky, G. Eres, H. Wang, Z. Pan, H. Cui, R. Jin, J. Howe et D. B. Geohegan. *Fast and highly anisotropic thermal transport through vertically aligned carbon nanotube arrays*. Applied Physics Letters, vol. 89, p. 223110–1–3, 2006.
- [Jakubinek 2010] M. B. Jakubinek, M. A. White, G. Li, C. Jayasinghe, W. Cho, M. J. Schulz et V. Shanov. *Thermal and electrical conductivity of tall, vertically aligned carbon nanotube arrays*. Carbon, vol. 48, p. 3947–52, 2010.
- [Jin 1998] L. Jin, C. Bower et O. Zhou. *Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching*. Applied Physics Letters, vol. 73, no. 9, p. 1197–9, 1998.

- [Jin 2003] Y. Jin et F. Yuan. *Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes*. Composites Science and Technology, vol. 63, no. 11, p. 1507–15, 2003.
- [Johnson 1985] K. Johnson. Contact mechanics. Cambridge University Press, 1985.
- [Jung 2006] Y. J. Jung, S. Kar, S. Talapatra, C. Soldano, G. Viswanathan, X. L. Z. Yao, F. S. Ou, A. Avadhanula, R. Vajtai, S. Curran, O. Nalamasu et P. M. Ajayan. *Aligned Carbon Nanotube/Polymer Hybrid Architectures for Diverse Flexible Electronic Applications*. Nano Letters, vol. 6, no. 3, p. 413–8, 2006.
- [Kamalakaran 2000] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, Y. Kim, T. Hayashi et M. Endo. *Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis*. Applied Physics Letters, vol. 77, pp. 3385, 2000.
- [Kanagaraj 2007] S. Kanagaraj, F. R. Varanda, T. V. Zhil'tsova, M. S. Oliveira et J. A. Simões. *Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites*. Composites Science and Technology, vol. 67, p. 3071–77, 2007.
- [Kanda 2004] A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi et Y. Ootuka. *Gate-Voltage Dependence of Zero-Bias Anomalies in Multiwall Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, vol. 92, no. 3, p. 036801–1–4, 2004.
- [Kim 2001] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar et P. L. McEuen. *Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes*. Physical Review Letters, vol. 87, no. 21, p. 215502–1–4, 2001.
- [Kim 2004] D.-H. Kim, C.-D. Kim et H. R. Lee. *Effects of the ion irradiation of screen-printed carbon nanotubes for use in field emission display applications*. Carbon, vol. 42, p. 1807–12, 2004.
- [Kim 2007] S. N. Kim, J. F. Rusling et F. Papadimitrakopoulos. *Carbon Nanotubes for Electronic and Electrochemical Detection of Biomolecules*. Advanced Materials, vol. 19, p. 3214–28, 2007.
- [Kimura 2002] T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani et M. Yumura. *Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field*. Advanced Materials, vol. 14, no. 19, p. 1380–3, 2002.
- [Kinaret 2003] J. M. Kinaret, T. Nord et S. Viefers. *A carbon-nanotube-based nanorelay*. Applied Physics Letters, vol. 82, p. 1287–9, 2003.
- [Ko 2003] F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. Yang, C. Li et P. Willis. *Electrospinning of Continuous Carbon Nanotube-Filled Nanofiber Yarns*. Advanced Materials, vol. 15, no. 14, p. 1161–5, 2003.
- [Koratkarak 2003] N. A. Koratkarak, B. Wei et P. M. Ajayan. *Multifunctional structural reinforcement featuring carbon nanotube films*. Composites Science and Technology, vol. 63, p. 1525–31, 2003.
- [Kroto 1985] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl et R. Smalley. *C-60 – Buckminsterfullerene*. Nature, vol. 318, no. 6042, p. 162–3, 1985.
- [Kyotani 1996] T. Kyotani, L.-F. Tsai et A. Tomita. *Preparation of Ultrafine Carbon Tubes in Nanochannels of Anodic Aluminum Oxide Film*. Chemistry of Materials, vol. 8, pp. 2109, 1996.
- [Lahiff 2003] E. Lahiff, C. Y. Ryu, S. Curran, A. I. Minett, W. J. Blau et P. M. Ajayan. *Selective Positioning and Density Control of Nanotubes within a Polymer*. Nano Letters, vol. 3, no. 10, p. 1333–7, 2003.

- [Langer 1996] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J. HEremans, C. H. Olk, L. Stockman, C. van Haesendonck et Y. Bruynseraede. *Quantum Transport in Multiwalled Carbon Nanotube*. Physical Review Letters, vol. 73, no. 3, p. 479–82, 1996.
- [Lau] K. K. S. Lau, J. Bico, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley et K. K. Gleason. *Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests*. Nanoletters, vol. 3, no. 12, pp. 1701.
- [Lee 2000] C. J. Lee et J. Park. *Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, vol. 77, p. 3397–9, 2000.
- [Li 2002] J. Li, R. Stevens, L. Delzeit, H. T. Ng, A. Cassell, J. Han et M. Meyyappan. *Electronic properties of multiwalled carbon nanotubes in an embedded vertical array*. Applied Physics Letters, vol. 81, no. 5, p. 910–2, 2002.
- [Li 2003] J. Li, Q. Ye, A. Cassell, H. T. Ng, R. Stevens, J. Han et M. Meyyappan. *Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects*. Applied Physics Letters, vol. 82, no. 15, p. 2491–3, 2003.
- [Li 2004] S. Li, Z. Yu, C. Rutherglen et P. J. Burke. *Electrical Properties of 0.4 cm Long Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nano Letters, vol. 4, no. 10, p. 2003–7, 2004.
- [Lines 2008] M. Lines. *Nanomaterials for practical functional uses*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 449, p. 242–5, 2008.
- [Liu 2001] K. Liu, P. Avouris et R. Martel. *Electrical transport in doped multiwalled carbon nanotubes*. Physical Review B, vol. 63, p. 161404–1–4, 2001.
- [Lu 2009] F. Lu, L. Gu, M. J. Meziani, X. Wang, P. G. Luo, L. M. Veca, L. Cao et Y.-P. Sun. *Advances in Bioapplications of Carbon Nanotubes*. Advanced Materials, vol. 21, p. 139–52, 2009.
- [Lu 2012] W. Lu, M. Zu, J.-H. Byun, B.-S. Kim et T.-W. Chou. *State of the Art of Carbon Nanotube Fibers : Opportunities and Challenges*. Advanced Materials, vol. 24, p. 1805–33, 2012.
- [Lynch 2002] M. D. Lynch et D. L. Patrick. *Organizing Carbon Nanotubes with Liquid Crystals*. Nano Letters, vol. 2, no. 11, p. 1197–201, 2002.
- [Martel 1998] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel et P. Avouris. *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors*. Applied Physics Letters, vol. 73, no. 17, p. 2447–9, 1998.
- [Martina 2005] C. Martina, J. Sandlera, A. Windlea, M.-K. Schwarzb, W. Bauhoferb, K. Schultec et M. Shafferd. *Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites*. Polymer, vol. 46, p. 877–86, 2005.
- [Mayne 2001] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Ruhle, H. Kroto et D. Walton. *Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols*. Chemical Physics Letters, vol. 338, pp. 101, 2001.
- [Oberlin 1976] A. Oberlin, M. Endo et T. Koyama. *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. Journal of Crystal Growth, vol. 32, no. 3, p. 335–49, 1976.
- [Oliva-Avilés 2011] A. Oliva-Avilés, F. Aviles et V. Sosa. *Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field*. Carbon, vol. 49, p. 2989–97, 2011.
- [Overney 1993] G. Overney, W. Zhong et D. Tomanek. *Structural rigidity and low-frequency vibrational-modes of long carbon tubules*. Zeitschrift für Physik D-Atoms, Molecules and Clusters, vol. 27, p. 93–6, 1993.

- [Paradise 2007] M. Paradise et T. Goswami. *Carbon nanotubes - Production and industrial applications*. Materials & Design, vol. 28, no. 5, p. 1477–89, 2007.
- [Peng 2008] H. Peng. *Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composite Films with Robust Flexibility, High Transparency, and Excellent Conductivity*. Journal of the American Chemical Society, vol. 130, p. 42–3, 2008.
- [Peng 2009] H. Peng et X. Sun. *Highly aligned carbon nanotube/polymer composites with much improved electrical conductivities*. Chemical Physics Letters, vol. 471, p. 103–5, 2009.
- [Pichot 2004] V. Pichot, P. Launois, M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite et C. Reynaud. *Evidence of strong nanotube alignment and for iron preferential growth axis in multiwalled carbon nanotube carpets*. Applied Physics Letters, vol. 85, no. 3, p. 473–5, 2004.
- [Pinault 2004] M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, C. Reynaud, O. Beyssac, J. N. Touzaud et C. Clinard. *Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis : growth mechanisms and post-annealing effects*. Diamond and Related Materials, vol. 13, p. 1266–9, 2004.
- [Pinault 2005a] M. Pinault. *Synthèse des nanotubes de carbone alignés par CVD d’aérosols : mécanismes de croissance et propriétés physico-chimiques*. Thèse, Université Paris XI UFR scientifique d’Orsay, 2005.
- [Pinault 2005b] M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, C. Reynaud, V. Pichot, P. Launois et D. Bal-lutaud. *Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD*. Carbon, vol. 43, p. 2968–76, 2005.
- [Pinault 2005c] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud et M. Mayne-L’Hermite. *Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers*. Nano Letters, vol. 5, no. 12, p. 2394–8, 2005.
- [Popov 2004] V. N. Popov. *Carbon nanotubes : properties and application*. Materials Science and Engineering R, vol. 43, p. 61–102, 2004.
- [Postma 2001] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni et C. Dekker. *Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature*. Science, vol. 293, p. 76–9, 2001.
- [Prehn 2008] K. Prehn, R. Adelung, M. Heinen, S. P. N. d et K. Schulte. *Catalytically active CNT/polymer-membrane assemblies : From synthesis to application*. Journal of Membrane Science, vol. 321, p. 123–130, 2008.
- [Qi 2003] H. Qi, K. Teo, K. Lau, M. Boyce, W. Milne, J. Robertson et K. Gleason. *Determination of mechanical properties of carbon nanotubes and vertically aligned carbon nanotube forests using nanoindentation*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 51, p. 2213–37, 2003.
- [Quinn 2006] B. M. Quinn et S. G. Lemay. *Single-Walled Carbon Nanotubes as Templates and Interconnects for Nanoelectrodes*. Advanced Materials, vol. 18, p. 855–9, 2006.
- [Rakov 2001] E. G. Rakov. *The chemistry and application of carbon nanotubes*. Russian Chemical Reviews, vol. 70, no. 10, p. 827–63, 2001.
- [Raravikar 2005] N. R. Raravikar, L. S. Schadler, A. Vijayaraghavan, Y. Zhao, B. Wei et P. M. Ajayan. *Synthesis and Characterization of Thickness-Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composite Films*. Chemistry of Materials, vol. 17, no. 5, p. 974–83, 2005.
- [Rezakhaniha 2011] R. Rezakhaniha, A. Agianniotis, J. T. C. Schrauwen, A. Griffa, D. Sage, C. V. C. Bouten, F. N. van de Vosse, M. Unser et N. Stergiopulos. *Experimental investigation of collagen waviness and orientation in the arterial adventitia using confocal laser scanning microscopy, Biomechanics and modeling in mechanobiology*. Biomechanics and modeling in mechanobiology, 2011.

- [Safadi 2002] B. Safadi, R. Andrews et E. A. Grulke. *Multiwalled Carbon Nanotube Polymer Composites : Synthesis and Characterization of Thin Films*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 84, p. 2660–9, 2002.
- [Sandler 2003] J. Sandler, J. Kirk, I. Kinloch, M. Shaffer et A. Windle. *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*. Polymer, vol. 44, p. 5893–9, 2003.
- [Schneider 2006] J. Schneider, N. Maksimova, J. Engstler, R. Joshi, R. Schierholz et R. Feile. *Catalyst ree growth of a carbon nanotube-alumina composite structure*. Inorganica Chimica Acta, vol. 361, pp. 1770, 2006.
- [Schönenberger 1999] C. Schönenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat et L. Forró. *Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes*. Applied Physics A, vol. 69, p. 283–95, 1999.
- [Sen 1997] R. Sen, A. Govindaraj et C. Rao. *Carbon nanotubes by the metallocene route*. Chemical Physics Letters, vol. 267, pp. 276, 1997.
- [Sen 2004] R. Sen, B. Zhao, D. Perea, M. E. Itkis, H. Hu, J. Love, E. Bekyarova et R. C. Haddon. *Preparation of Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Polystyrene and Polyurethane Nanofibers and Membranes by Electrospinning*. Nano Letters, vol. 4, no. 3, p. 459–64, 2004.
- [Sinnott 2001] S. B. Sinnott et R. Andrews. *Carbon nanotubes : Synthesis, properties, and applications*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, vol. 26, no. 3, p. 145–249, 2001.
- [Son 2008] Y. Son, S. K. Pal, T. Borca-Tasciuc, P. M. Ajayan et R. W. Siegel. *Thermal resistance of the native interface between vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays and their SiO₂ / Si substrate*. Journal of Applied Physics, vol. 103, p. 024911–1–7, 2008.
- [Spitalsky 2010] Z. Spitalsky, D. Tasis et K. P. C. Galiotis. *Carbon nanotube–polymer composites : Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Progress in Polymer Science, vol. 35, p. 357–401, 2010.
- [Tans 1997] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs et C. Dekker. *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires*. Nature, vol. 386, p. 474–7, 1997.
- [Tans 1998] S. Tans, A. Verschueren et C. Dekker. *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. nature, vol. 393, p. 49–52, 1998.
- [Teo 2003] K. Teo, S. Lee, M. Chhowalla, V. Semet, V. Binh, O. Groening, M. Castignolles, A. Loiseau, G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, D. Hasko, H. Ahmed, G. Amaratunga et W. Milne. *Plasma enhanced chemical vapour deposition carbon nanotubes/nanofibres - how uniform do they grow ?* Nanotechnology, vol. 14, no. 2, p. 204–11, 2003.
- [Thostenson 2003] E. T. Thostenson et T.-W. Chou. *On the elastic properties of carbon nanotube-based composites : modelling and characterization*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 36, p. 573–82, 2003.
- [Tsai 2006] M.-Y. Tsai, C.-Y. Yu, C.-H. Yang, N.-H. Tai, T.-P. Perng, C.-M. Tu, Z. H. Khan, Y.-C. Liao et C. C. Chi. *Electrical transport properties of individual disordered multiwalled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, vol. 89, p. 192115–1–3, 2006.

- [Valentini 2004] L. Valentini, I. Armentano, J. Biagiotti, A. Marigo, S. Santucci et J. Kenny. *AC conductivity of conjugated polymer onto self-assembled aligned carbon nanotubes*. Diamond and Related Materials, vol. 13, p. 250–5, 2004.
- [Valentini 2008] L. Valentini, S. B. Bon et J. M. Kenny. *Anisotropic Electrical Transport Properties of Aligned Carbon Nanotube/PMMA Films Obtained by Electric-Field-Assisted Thermal Annealing*. Macromolecular Materials and Engineering, vol. 293, p. 867–71, 2008.
- [Vivekchand 2004] S. Vivekchand, L. Cele, F. Deepak, A. Raju et A. Govindaraj. *Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis*. Chemical Physics Letters, vol. 386, pp. 313, 2004.
- [Wang 2006] H. Wang, Z. Xu et G. Eres. *Order in vertically aligned carbon nanotube arrays*. Applied Physics Letters, vol. 88, p. 213111–1–3, 2006.
- [Wang 2008] Q. Wang, J. Dai, W. Li, Z. Wei et J. Jiang. *The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites*. Composites Science and Technology, vol. 68, p. 1644–8, 2008.
- [Wang 2010] W.-P. Wang, H.-C. Wen, S.-R. Jian, H.-Z. Cheng, J. S.-C. Jang, J.-Y. Juang, H.-C. Cheng et C.-P. Chou. *Field emission characteristics of carbon nanotubes post-treated with high-density Ar plasma*. Applied Surface Science, vol. 256, p. 2184–8, 2010.
- [Wardle 2008] B. L. Wardle, D. S. Saito, E. J. García, A. J. Hart, R. G. de Villoria et E. A. Verploegen. *Fabrication and Characterization of Ultrahigh-Volume-Fraction Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composites*. Advanced Material, vol. 20, p. 2707–14, 2008.
- [Weiss 2008] J. D. Weiss, R. J. Kaplar et K. E. Kambour. *A derivation of the van der Pauw formula from electrostatics*. Solid-State Electronics, vol. 52, p. 91–8, 2008.
- [Xie 2005] X.-L. Xie, Y.-W. Mai et X.-P. Zhou. *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix : A review*. Materials Science and Engineering R, vol. 49, p. 89–112, 2005.
- [Yao 1998] N. Yao et V. Lordi. *Young's modulus of single-walled carbon nanotubes*. Journal of Applied Physics, vol. 84, no. 4, p. 1939–43, 1998.
- [Yao 2006] Y. Yao, C. Liu et S. Fan. *Anisotropic conductance of the multiwall carbon nanotube array/silicone elastomer composite film*. Nanotechnology, vol. 17, p. 4374–8, 2006.
- [Yi 2003] W. Yi, L. Lu, H. Hu, Z. W. Pan et S. S. Xie. *Tunneling into Multiwalled Carbon Nanotubes : Colomb Blockade and the Fano Resonance*. Physical Review Letters, vol. 91, no. 7, p. 076801–1–4, 2003.
- [Yu 2000] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly et R. S. Ruoff. *Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load*. Science, vol. 287, p. 637–40, 2000.
- [Zhang 2002] X. Zhang, A. Cao, B. Wei, Y. Li, J. Wei, C. Xu et D. Wu. *Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays*. Chemical Physics Letters, vol. 362, pp. 285, 2002.
- [Zhang 2008] C. Zhang, S. Pisana, C. Wirth, A. Parvez, C. Ducati, S. Hofmann et J. Robertson. *Growth of aligned millimeter-long carbon nanotube by chemical vapor deposition*. Diamond & Related Materials, vol. 17, p. 1447–51, 2008.

Publications et présentations

Journaux internationaux

1. Local electrical conductivity measurements on VACNT/Epoxy nano-composites
F. Roussel, T. Souier, M. Pinault, J. Cousty, M. Mayne-L'Hermite and J.-É. Wegrowe
(*en cours*)
2. Electric properties of 1D carbon nanotube composites : persistence of mesoscopic behaviors at macroscopic scales
F. Roussel, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, J.-B. Moussy, J. Cousty and J.-É. Wegrowe
(*soumise*)
3. Preservation of the carbon nanotubes alignment in composite materials revealed by X-ray scattering
M. Huard, **F. Roussel**, S. Rouzière, S. Patel, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, and P. Launois
(*en cours*)

Oraux dans des conférences

1. 1D Carbon nanotubes/Polymer composite : Elaboration and local conductivity measurements
F. Roussel, T. Souier, M. Pinault, J. Cousty, M. Mayne l'Hermite and J.-É. Wegrowe
Scientec AFM user Meeting, Supélec, Gif-sur-Yvette, France, 17-19 mai 2011
2. 1D Carbon Nanotubes/Polymer Composite : Elaboration and Local Conductivity Measurements
F. Roussel, T. Souier, M. Pinault, J. Cousty, M. Mayne l'Hermite and J.-É. Wegrowe
JNTE 2010 – Journées nationales sur les technologies émergentes en micronanofabrication, École Polytechnique, Palaiseau, France, 24-26 novembre 2010
3. 1D polymer/CNT composite : elaboration and transport properties
F. Roussel, T. Souier, M. Pinault, J. Cousty, J.B. Moussy, M. Mayne l'Hermite and J.-É. Wegrowe
TNT 2010 – 11th Trends in Nanotechnology International Conference, Braga, Portugal, 06-10 septembre 2010

Posters

1. 1D polymer/CNT composite : elaboration and transport properties
F. Roussel, T. Souier, M. Pinault, J. Cousty, M. Mayne-L'Hermite, J.-É. Wegrowe
GDR-I GNT – Groupement de Recherche "Graphène et Nanotubes" Science et Applications, Dourdan, France, 7-11 février 2011

Résumé :

Ce travail porte en premier lieu sur la fabrication d'un matériau composite à base de Nanotubes de Carbone (NTC) multi-feuillets (MWNTs) synthétisés par CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) d'aérosol en tapis de nanotubes continus et verticalement alignés, et d'une matrice polymère époxy. En second lieu, sur la caractérisation de la structure et de la surface de ce matériau. En dernier lieu, sur l'étude de ses propriétés de transport électrique.

La conduction électrique à température ambiante est mesurée. D'une part, ceci est fait localement par CS-AFM (Current-Sensing AFM) afin de caractériser les NTCs à l'échelle individuelle. D'autre part à l'échelle macroscopique, pour caractériser les propriétés du matériau à une structure de dimensions exploitables. Cette étude montre un matériau avec une résistivité faible et anisotrope. Des fluctuations importantes (environ facteur 10) de la résistance macroscopique sont observées d'une mesure sur l'autre. La nature de ces fluctuations est discutée.

La conduction électrique à basse température (entre 4 et 50°K) montre la persistance à l'échelle macroscopique d'effets mésoscopiques tels qu'observés sur des NTCs individuels. Notamment une loi d'échelle de la conductance en fonction de la température et de la tension (« anomalie à faible tension ») apparaît, ainsi qu'une loi de localisation faible de la conductance. De plus, la mesure de la distribution de la conductance sur la surface par le CS-AFM a permis de démontrer l'origine de cette persistance par un modèle simple et réaliste.

Mots clés : Nanotubes de carbone multi-feuillets ; Nanotubes de carbone alignés verticalement ; Transport électrique ; Matériau composite ; Loi d'échelle ; Localisation faible

Elaboration and study of the electrical properties of an aligned carbon nanotubes - epoxy composite

Abstract :

This study presents first the fabrication of a composite material based on Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNT/CNT) synthesised by an aerosol-assisted Catalytic Chemical Vapour Deposition (CCVD) process into continuous and vertically aligned carpets, and on an epoxy polymer matrix. Then the characterisation of the material's structure and surface is described. And then, its electrical transport properties are studied.

The electrical conduction at room temperature is measured. First, locally by a Current-Sensing AFM (CS-AFM) so that the CNTs are characterized at an individual scale. Then, at the macroscopic scale, so that the material's properties are characterized when its size is easy at use. This study shows that the resistivity is low and anisotropic. Significant fluctuations (approximately by a factor 10) in the macroscopic resistance exist from one measurement to another. The nature of these fluctuations is discussed.

The electrical conduction at low temperature (from 4 to 50°K) displays at a macroscopic scale the same mesoscopic electric transport properties than individual CNTs. In particular, a conductance scaling law in function of the temperature and the voltage ("Zero Bias Anomaly") has been observed, as well as a weak localization (WL) law. Moreover, the conductance distribution measured by CS-AFM allows to demonstrate this persistence's origin with a simple and realistic model.

Keywords : Multiwalled carbon nanotubes ; Vertically aligned carbon nanotubes ; Electrical transport ; Composite material ; Scaling law ; Weak localization
